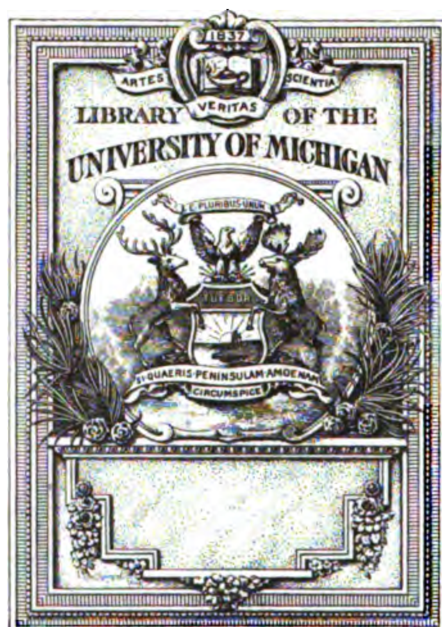


1837
ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
PLURIBUS UNUM
PENINSULAM
CIRCUMSPICE

Jahresbericht

der

Pharmacie

herausgegeben

vom

Deutschen Apothekerverein.

Bearbeitet

von

Dr. Heinr. Beckurts

Medicinalrat u. o. Professor a. der Herzogl. technischen Hochschule in Braunschweig.

Unter Mitwirkung

von

Dr. G. Frerichs

Assistent am pharm.-chem. Laboratorium in Braunschweig.

---

35. Jahrgang, 1900.

(Der ganzen Reihe 60. Jahrgang.)

Göttingen

Vandenhoeck & Ruprecht

1902.

Inhaltsübersicht.

I. Pharmakognosie.

A. Arzneischatz des Pflanzenreiches.

I. Allgemeiner Theil.

Die Drogen des neuen Arzneibuches (IV.) wurden von C. Hartwich[1]) einer kritischen Besprechung unterzogen. Da eine auszugsweise Wiedergabe dieser sehr lesenswerthen Arbeit nicht angängig erscheint, so muss auf das in der Apotheker-Zeitung erschienene Original verwiesen werden.

Nachstehende Mittheilungen über *neue Präparate zur Einbettung mikroskopischer Schnitte* (speciell für pflanzliche mikroskopische Präparate) von Jules Amann[2]) werden auch bei der mikroskopischen Untersuchung der Drogen nach dem D. A.-B. IV. manche gute Dienste leisten. Verf., welcher bereits eine Abhandlung über seine Lactophenolpräparate veröffentlichte, fand, dass dieselben für gewisse Zwecke einen etwas zu niedrigen Brechungsindex (N_D des Lactophenols, bei 12° C. = 1,4424, $\Delta n = N_F - N_C = 0{,}00885$) besitzen, während sich dieselben sonst vorzüglich bewährt haben. Die Aufhellung der Präparate geschieht 1. indem Zellinhalt und Zellwände durch die Einbettungsflüssigkeit aufgequellt werden, wodurch ihr Brechungsindex erniedrigt und demjenigen der umgebenden Einbettungsflüssigkeit näher gebracht wird. So wirken Chloralhydrat und besonders Natriumsalicylat. 2. indem der Brechungsindex des Beobachtungsmediums demjenigen der aufgequellten Gewebeelemente möglichst nahe kommt. Dies ist der Fall bei Phenol, ätherischen Oelen etc., überhaupt bei allen Flüssigkeiten, deren Index zwischen 1,50 und 1,60 liegt. Verfasser verlangt daher, dass die Einbettungsflüssigkeit eine stark aufhellende Wirkung besitzt, keine Formveränderung, besonders kein Zusammenschrumpfen der Gewebselemente hervor-

1) Apoth.-Ztg. 1900, 580 u. f.
2) Ztschr. f. wissensch. Mikrosk. etc. 1899, Bd. XVI, S. 38.

ruft, die natürlichen Farben des Präparates möglichst wenig alterirt und ein zu starkes Aufquellen der Zellwände und des Zellinhaltes nicht verursacht. Es soll möglichst zugleich mit wässerigen Flüssigkeiten und mit fetten und ätherischen Oelen, Harzen etc. mischbar sein. Bei den aus trockenem (Herbar-)Material bereiteten Präparaten soll es den Gewebselementen ihre ursprüngliche Form und Turgescenz wieder geben (specifische Wirkung der Milchsäure). Endlich soll es für Präparate, die in wasserfreien Medien (Balsam, Styrax etc.) eingeschlossen werden sollen, als Wasser entziehendes Mittel dienen (Phenol, Chlorphenol). Verfasser berichtet deshalb über einige neue Zusammensetzungen, welche bei der Präparation und Beobachtung speciell der Kryptogamen sich besonders bewährt haben.

1. Chloralphenol, eine ölige bei + 10° C. zu krystallisiren anfangende Flüssigkeit mit folgenden Brechungsverhältnissen: N_D = 1,5241, Δ_{nF-c} = 0,01359 (bei 12° C.). Sie wird bereitet durch Zusammenschmelzen von 2 Gew.-Th. krystallisirtem Chloralhydrat und 1 Th. krystallisirtem (wasserfreiem) chemisch reinem Phenol. Es hellt gut auf, contrahirt zarte histologische Elemente wenig oder gar nicht. Die Zellwände werden leicht aufgequellt, das Chlorophyll wird etwas gelblich, der Zellinhalt verschwindet beinahe ganz, mit Ausnahme des Zellkernes, welcher dann sehr schön hervortritt. Es ist daher sehr nützlich zur Fixation und raschen Demonstration des Nucleus ohne jegliche Färbung. Als vorzügliches Entwässerungsmittel gestattet es, wasserreiche Präparate ohne Formveränderung in kurzer Zeit in Balsam einzuschliessen. Das lebende Objekt wird durch Behandeln mit Chloralphenol auf dem Objektträger gleichzeitig abgetödtet, fixirt, aufgehellt und entwässert. Das erste Quantum Chloralphenol lässt man abfliessen und ersetzt es durch ein zweites. Bei sehr dicken, stark gefärbten oder verholzten Präparaten kann leicht erwärmt werden. Hierauf wird das Chloralphenol durch allmähliches Auftragen von dickflüssigem Xylol- oder Benzolbalsam in kleinen Quantitäten nach und nach ersetzt.

2. Chlorallactophenol wird bereitet, indem man 2 Gew.-Th. krystallisirtes Chloralhydrat, 1 Th. krystallisirtes, chemisch reines Phenol und 1 Th. concentrirte (sirupdicke), chemisch reine Milchsäure (specif. Gew. 1,21) mischt und bei leichter Hitze schmilzt. Es ist eine ölige, mit Wasser in allen Verhältnissen mischbare, erst in der Kälte krystallisirende Flüssigkeit. N_D = 1,4932, Δ_{nF-c} = 0,01092 (bei 12° C.). Durch dieses Medium werden die Präparate gut aufgehellt und zeigen keine Contraction. Die Zellwände quellen wenig auf, das Chlorophyll behält seine grüne Farbe. Der Zellinhalt, einschliesslich des Nucleus, verschwindet beinahe ganz. Es eignet sich vorzüglich, um trockenes Hebarmaterial für die mikroskopische Beobachtung herzurichten. Mit Balsam ist es nicht ohne Weiteres mischbar, daher müssen die damit behandelten Präparate zu diesem Zwecke erst mit Chloralphenol entwässert werden. Sättigt man das Chlorallactophenol nach folgender Vorschrift mit Natriumsalicylat, so erhält man einen noch höheren Index: N_D = 1,5155, Δ_{nF-c} = 0,01437 und dementsprechend stärker aufhellende Eigenschaften. Chloralhydrat 4 Gew.-Th., Phenol. absolut. 4 Gew.-Th., Milchsäure (specif. Gew. 1,21) 2 Gew.-Th., Natriumsalicylat 1 Gew.-Th. unter mässigem Erhitzen zusammengeschmolzen und gelöst. Diese Mischung hat Neigung, schon bei + 10° C. auszukrystallisiren und ist z. B. bei verholzten und stark gefärbten Präparaten zu empfehlen.

3. Lactochloral, eine Mischung von gleichen Theilen Chloralhydrat und Milchsäure, zu empfehlen, wo neben den aufhellenden Eigenschaften des ersteren eine starke aufquellende und hydratirende Wirkung der letzteren erwünscht ist. N_D = 1,4796, Δ_{nF-c} = 0,00838 (bei 12° C.). Es ändert die natürliche Farbe des Chlorophylls wenig, hellt gut auf, quellt die Zell-

wände ziemlich stark auf. Kann für getrocknetes Material angewendet werden. Zarte Gewebe schrumpfen dadurch kaum oder nicht zusammen.

4. Chlorphenol. Das p-Monochlorphenol C_6H_4ClOH N_D = 1,5671, Δ_{nF-C} = 0,01807 (bei 12° C.) eignet sich zur Isolirung des Polarisationsbildes organischer Präparate, indem Structur- und Farbbilder darin beinahe zum Verschwinden gebracht werden. Es zeigt die entwässernden Eigenschaften des Phenols und krystallisirt bei einer weit niedrigeren Temperatur. Sein an Jodoform erinnernder Geruch haftet etwas lange. Feste Gewebselemente contrahirt es nicht, quellt auch die Zellwand nicht auf und die Farbe des Chlorophylls bleibt darin ziemlich gut erhalten.

5. Chloralchlorphenol. Man löst Chloralhydrat im gleichen Gewicht p-Monochlorphenol unter Erwärmen. Eine dicke ölige, mit Wasser mischbare Flüssigkeit. N_D = 1,5491, Δ_{nF-C} = 0,01567 (bei 12° C.) Wirkt in höherem Maasse wasserentziehend und aufhellend als Chlorphenol, eignet sich zum Sichtbarmachen des Nucleus und der Nucleusstructur, erlaubt frische und wasserreiche Präparate in Balsam einzuschliessen. Die Technik ist wie bei Chloralphenol. Bewährte sich zum Präpariren von Zell- und Gefässkryptogamen, dürfte sich aber auch für Phanerogamen und thierische Präparate empfehlen.

6. Lactochlorphenol, durch Zusammenmischen von 2 Th. p-Monochlorphenol und 1 Th. Milchsäure, besitzt die Eigenschaften des Lactophenol, aber günstige Brechungsverhältnisse. N_D = 1,5265, Δ_{nF-C} = 0,01174 (bei 12° C.). Quellt die Zellwand etwas auf und contrahirt den Zellkern ziemlich stark.

7. Chlorallactochlorphenol wird erhalten, indem man gleiche Gewichtstheile p-Monochlorphenol, Chloralhydrat und Milchsäure zusammenschmilzt und mischt. N_D = 1,4995, Δ_{nF-C} = 0,01221 (bei 12° C.). Die Technik ist dieselbe wie bei Chlorallactophenol. Es wirkt höher brechend, stärker aufquellend und aufhellend als letzteres und als Lactochlorphenol. Präparate, welche in Balsam eingeschlossen werden sollen, müssen nach der Einwirkung mit Chloralchlorphenol entwässert werden.

8. Kupferpräparate. Eine grüne Farbe der Präparate kann erhalten werden durch einen geringen Zusatz von Kupferchlorid in Form einer concentrirten wässerigen Lösung und im Verhältniss von ungefähr 2 auf 1000 zu obigen Flüssigkeiten.

9. Chinolin, N_D = 1,6248, Δ_{nF-C} = 0,03009 (bei 12° C.), eignet sich gut für Diatomeenpräparate. Es verflüchtigt sich sehr langsam, infolgedessen bleiben provisorische Präparate ohne jeglichen Verschluss sehr lange in gutem Zustande bei geeigneter Aufbewahrung. Ein Nachtheil des Chinolins ist sein durchdringender Geruch.

Kolonialwirthschaftliche und kolonialchemische Mittheilungen; von L. Bernegan[1]). Verf. berichtete aus eigener Anschauung über die Entwickelung der Cacao-Cultur in Kamerun, über Versuche betreffend Erntebereitung der Cacaobohne, über die Gewinnung von Fruchtzuckersaft aus dem Fruchtsaft des Cacaos, über die Anpflanzung von Kola, sowie über die Erdnusscultur und über in Kamerun wachsende Früchte, welche zur Fruchtsaft- und Conservenfabrikation dienen könnten, wie z. B. die Mangopflaume von Mangifera indica, die Banane, die Papayafrucht von Carica papaya und die Orangen. Ferner theilte der Vortragende noch die Ergebnisse der Analyse eines Eisensäuerlings von Kamerun mit. Wegen der Einzelheiten des sehr interessanten Vor-

1) Vortrag, gehalten auf der 72. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte 1900.

trages sei auf die ausführliche Wiedergabe desselben in der Apotheker-Zeitung [1]) verwiesen.

Ueber die Untersuchungen von Pflanzenstoffen aus Niederländisch-Indien berichtete W. G. Boorsma [2]). Die Untersuchungen sind zum Theil von dem verstorbenen Professor Plugge, zum Theil von dem Verfasser ausgeführt. Sie betreffen folgende Einzelheiten: *Anonaceae. Popowia pisocarpa* Endl. Das in der Pflanze enthaltene Alkaloïd, welches von Eykman und Greshoff bereits aufgefunden war, wurde in federartigen Aggregaten farbloser Krystalle gewonnen. Die Giftwirkung auf Frösche und Meerschweinchen war nicht bedeutend. Es wurden einige eigenthümliche Farbenreactionen des Alkaloïds aufgefunden. — *Polygaleae. Polygala venenosa* Juss. Aus dem wässerigen Infusum wurde eine saponinartige Substanz ausgeschieden, die auch in ihrer Wirkung auf die Blutkörperchen des Frosch- und Rinderblutes dem Saponin gleich war. — *Ancistrocladeae. Ancistrocladus Vahlii* Arn. In der Rinde war schon von Eykman ein Alkaloïd nachgewiesen. Das aus den Blättern gewonnene Alkaloïd liefert ein krystallisirtes Chlorhydrat, wirkt beim Frosch giftig auf die Respirationsorgane und ruft Myosis, krampfhafte Bewegungen oder locale Krämpfe hervor. — *Araliaceae.* Die untersuchten *Aralia-, Heptapleurum-, Paratropia-* und *Panax-*Arten enthalten sämmtlich in den Blättern ein wahrscheinlich zur Gruppe der Saponine gehöriges Gift. — *Rubiaceae. Paederia foetida L.* Der Fäkalgeruch der Blätter ist wahrscheinlich einem Gehalte an Indol zuzuschreiben. — *Ericaceae. Rhododendron javanicum* Reinw. und *Pernytta repens* Zoll. enthalten Andromedotoxin. — *Solanaceae. Solandra grandiflora* Sw. enthält eine giftige Substanz — ein wässeriger Aufguss aus 1,5 g trockener Rinde tötete einen Frosch —, die noch nicht näher charakterisirt ist. — *Verbenaceae. Clerodendron Blumeanum* Schauer liefert bittere Samen, die ungiftig sind und kein Alkaloïd enthalten. — *Duranta Plumierii* Jacq. enthält in den Blättern eine saponinartige Substanz. — *Lauraceae. Haasia squarrosa* Z. et M. Das von Greshoff in der Rinde entdeckte Alkaloïd ist auch in den Blättern enthalten, es ist ein Herzgift. — *Hernandia sonora* L. Das in der Rinde vorhandene, schon von Greshoff beschriebene Alkaloïd wirkt lähmend auf das Rückenmark. — *Urticaceae. Ficus hypogaea* enthält Saponin. — *Orchidaceae. Phalaenopsis amabilis* Lindl. enthält ein giftiges Alkaloïd. — *Dendrobium acuminatum* H. B. K. ist ungiftig und alkaloïdfrei; es enthält einen violettrothen Farbstoff, der durch Alkalien braun gefärbt wird. — *Dioscoreaceae.* Die Stengelknollen von *Dioscorea bulbifera* L. und *Dioscorea hirsuta* Reinw. sind wenig oder garnicht giftig und enthalten kein Alkaloïd. — *Menispermaceae. Cyclea peltata* H. F. et Th. Die Blätter dienen zur Bereitung eines beliebten Getränkes, „Tjintjau“. Das Decoct des Rhizoms

1) Apoth.-Ztg. 1900, 697 u. f. 713 u. f.
2) Mededeelingen uit 'S Lands Plantentuin. XXXI. Batavia 1899.

findet als Fiebermittel Anwendung. Das Rhizom enthält ein dem Bebeerin (Buxin) ähnliches Alkaloïd: Cycleïn. Die freie Base ist amorph, das Sulfat wurde krystallisirt erhalten. Die Blätter enthalten nur Spuren von Alkaloïd. Das Rhizom von „Tjintjau minjak“, welches von den Chinesen gegen verschiedene Krankheiten Anwendung findet und wahrscheinlich auch von einer Menispermacee stammt, enthält ein dem Cycleïn ähnliches Alkaloïd. — Die Blätter von *Stephania hernandifolia* Walp. und *Limacea makrophylla* Miq. liefern, mit Wasser zerrieben, eine Gallerte wie diejenigen von Cyclea peltata. Blätter von einigen anderen dieser Familie entstammenden Pflanzen gaben mit Wasser schäumende Flüssigkeiten; sie enthalten wahrscheinlich Saponin. — *Nymphaeaceae. Nelumbium speciosum* Wild. Die kastanienartig schmeckenden Kotyledonen der „Tarate“-Pflanze werden von den Eingeborenen auf Java gegessen. Die Kotyledonen sowie die Achsenorgane werden von den Chinesen als Arzneimittel angewandt. Die Pflanze enthält ein Alkaloïd, Nelumbin, welches als Herzgift wirkt. — *Sterculiaceae. Sterculia javanica* R. Br. Die Samen dieser Pflanze, sowie die denselben sehr ähnlichen Samen von *Euchresta Horsfieldii* Benn. werden von den Eingeborenen, „Prânâdjiwâ“ genannt und gelten als Heilmittel gegen Brustkrankheiten. Die Sterculia-Samenkerne enthalten ein schwach giftiges Alkaloïd. — *Elaeocarpaceae. Sloanea javanica* (Miq.) Szysz. Die Rinde enthält kein Amygdalin, hingegen zwei giftige Saponinsubstanzen: A- und B-Sloaneïn. — *Elaeocarpus grandiflorus* Sm. Die Samen, sowie das holzige, mit dicken Haaren besetzte Endocarpium enthalten einen stickstofffreien, nicht glykosidischen, giftigen Bitterstoff, Elaeocarpid; der Bitterstoff ist auch in der Rinde und in den Blättern enthalten; in letzteren wurde auch Saponin gefunden. Auch in der Rinde und den Blättern von *Elaeocarpus makrophyllus* Bl., *El. ovalis* Miq. und *Monoceras robustum* Miq. war Saponin nachweisbar. Elaeocarpid wurde auch in zwei anderen, nicht näher bestimmten Elaeocarpusarten aufgefunden. — *Rutaceae. Lunasia costulata* Miq. Dieser auf Java seltene Baum ist nahe verwandt — wenn nicht identisch — mit *Lunasia amara* Blanco (= *Rabelaisia philippinensis* Planch.), deren Rinde von den Negritos auf Luzon (Philippinen) zur Bereitung von Pfeilgift verwendet wird. Aus der Rinde von Lunasia costulata wurde ein amorphes, hygroskopisches, bitter schmeckendes, nicht flüchtiges Alkaloïd, *Lunasin,* isolirt, welches als Herzgift wirkt. Das Alkaloïd wurde auch in dem sehr harten Holze des Baumes nachgewiesen. — *Citrus decumana* L. Das Glykosid *Naringin* löst sich in amorphem, wasserfreiem Zustande sehr leicht in Wasser und krystallisirt dann wasserhaltig aus. — *Meliaceae. Sandoricum indicum* Cav. und *S. nervosum* Bl. „Ketjapi“ und „Sentul“ genannt. Die Rinde des Baumes enthält ausser geringen Mengen eines Alkaloïds eine weisse, krystallinische Säure, die Sandoricumsäure. Dieselbe enthält keinen Stickstoff, ist geschmacklos, nicht glykosidisch und krystallisirt ohne Krystall-

wasser; sie steht den Fettsäuren nahe. Die Säure ist auch in der Fruchtschale enthalten, nicht aber im Fruchtfleisch, ebenso wenig in den bitterstoffhaltigen Samen und in dem Holze des Baumes. — *Dysoxylon acutangulum* Miq. Aus den zwiebelartig riechenden Kotyledonen sowie aus der ölreichen Samenschale und der Rinde der Zweige wurde amorphe Dysoxylonsäure dargestellt, welche in ihren Eigenschaften der Sandoricumsäure ähnlich ist, aber stärker giftig wirkt. — *Dysoxylon alliaceum* Bl. enthält in den stark riechenden, fettes Oel führenden Samen einen Bitterstoff. — *Dysoxylon amooroïdes* Miq. var. otophora K. et V. In der Rinde ist neben bitterstoffhaltigem Oel und Spuren von Alkaloïd Dysoxylonsäure vorhanden; die ebenfalls bitteres Oel enthaltenden Blätter sind von der Säure frei. — *Dysoxylon caulostachyum* Miq. Die Rinde enthält Dysoxylonsäure und Bitterstoff. — *Chisocheton divergens* Bl. Die aus der Rinde gewonnene Chisochetonsäure ist der Dysoxylonsäure sehr ähnlich, aber anscheinend in der Wirkung schwächer. Die Rinde enthält auch einen Bitterstoff. — *Aphanamixis grandifolia* Bl. Die Samenkerne enthalten 35 % bitteres fettes Oel. In der Fruchtwand wurden ein giftiger Bitterstoff und ein Alkaloïd nachgewiesen. — *Lansium domesticum* Jack. Die Früchte verschiedener Varietäten — „Duku", „Bidjitan", „Langsep" — werden gegessen, die bitteren Samen gelten als Wurmmittel. Aus der Fruchtschale und der Baumrinde wurde amorphe *Lansiumsäure* gewonnen, welche chemisch mit der Chisochetonsäure identisch ist. In den Samen sind ausser geringen Mengen von Alkaloïd zwei Bitterstoffe enthalten, von denen der eine nur in ätzenden, der andere auch in kohlensauren Alkalien löslich ist. — *Walsura pinnata* Hassk. Während die als Fischgift geltende Rinde von *W. piscidia* Roxb. Saponin enthält, wurde diejenige von *W. pinnata* Hassk. als saponinfrei befunden. — *Heynea sumatrana* Miq. ist vielleicht identisch mit *Walsura trijuga* Roxb. Die Zweigrinde enthält Bitterstoff und der Lansiumsäure sehr ähnliche *Heyneasäure*. Eine farb- und geschmacklose, nicht glykosidische, krystallinische Substanz wurde neben Heyneasäure in der Fruchtwand nachgewiesen; auch ein in Natriumcarbonat löslicher Bitterstoff ist vorhanden. Die Samen enthalten einen in ätzenden Alkalien löslichen, in den Carbonaten unlöslichen Bitterstoff. Der Samenmantel enthält 48 % fettes Oel. — *Chloroxylon Swietenia* DC. In der Rinde findet sich ein weisses, krystallinisches, wenig giftiges Alkaloïd: Chloroxylin, ferner ein Harz, welches den ebenfalls chloroxylinhaltigen Blättern fehlt. — *Leguminosae. Euchresta Horsfieldii* Benn. Die Samen finden wie diejenigen von Sterculia javanica R. Br. (s. oben) Anwendung. Das in den Samen enthaltene Alkaloïd wurde von Plugge als *Cytisin* erkannt. — *Oleaceae. Fraxinus Eedenii* Boerl. et Kds. Die Blätter dieses Baumes — „Selaton", „Pulen", „Esti" — werden wie Opium geraucht, üben aber nicht die Wirkung des Opiums aus. Rinde und Blätter enthalten neben Gerbstoffen *Mannit* und Bitterstoff. — *Linociera makrocarpa*

Brck. In der Rinde ist Gerbstoff und in Wasser unlöslicher Bitterstoff vorhanden. — *Chionanthus montana* Bl. enthält Bitterstoff in den Blättern. — *Olea glandulifera* Wall. Aus der Rinde wurden Gerbstoff, Bitterstoff und wenig ungiftiges Alkaloïd abgeschieden. — *Ligustrum robustum* Bl. Blätter und Rinde enthalten Gerbstoff, Bitterstoff und Spuren Alkaloïd. — *Nyctanthes arbor tristis* L. Das nach anderen Forschern vorhandene Alkaloïd konnte vom Verf. nicht aufgefunden werden. — *Jasminum glabriusculum* Bl. Die Blätter wiesen ausser einem sehr geringen Alkaloïdgehalt einen gerbstoffartigen Bitterstoff auf. — *Jasminum scandens* Vahl. enthält ähnliche Bestandtheile, wie die vorige Species. — Die Rinde von *Myxopyrum nervosum* Bl. ist bitterstoffhaltig. — *Apocynaceae. Plumiera acutifolia* Poir. Die „Sambodja"-Rinde wird als Kolikmittel bei Pferden benutzt. Ein in der Rinde vorhandener Bitterstoff, *Plumierid*, konnte in weissen Nadeln isolirt werden. Er ist in siedendem Wasser in jedem Verhältniss löslich, löst sich auch leicht in Essigäther und Amylalkohol. Der Verf. ertheilt dem Plumierid die Formel $C_{30}H_{40}O_{18} + H_2O$; von Merck wurde für diesen Körper die Formel $C_{57}H_{72}O_{33} + 2H_2O$ aufgestellt. — *Scaevola Koenigii* Vahl. Das Extract aus den Blättern und der Rinde fand früher als Heilmittel gegen Beri-Beri Anwendung. Ausser einem schwach giftigen Bitterstoff wurden keine besonders wirksamen Bestandtheile aufgefunden. — *Kickxia arborea* Bl. Der Milchsaft dieses „Ki benteli" genannten Baumes wird als Wurmmittel geschätzt. Derselbe ist giftig und enthält als wirksamen Bestandtheil einen eiweissartigen Körper, *Kickxiin*. Aus der Rinde wurde eine geringe Menge eines giftigen, leicht zersetzlichen Alkaloïds erhalten. — *Vinca rosea* L. Das schon von Greshoff in dieser Pflanze nachgewiesene Alkaloïd konnte nur amorph gewonnen werden, das Chlorhydrat und Sulfat zeigten Neigung zur Krystallisation. Es wirkt als Herzgift. — *Loganiaceae. Spigelia anthelmia* L. Aus dem Kraut wurde das sehr giftige amorphe Alkaloïd *Spigeliin* gewonnen. — *Fagraea imperialis* Miq. Das Fruchtmus enthält einen ungiftigen Bitterstoff *(Fagraeïd)* und geringe Mengen eines ebenfalls ungiftigen Alkaloïds. — In den Früchten und Blättern von *Fagraea lanceolata* Bl. und in Rinde und Blättern von *F. peregrina* Bl. wurde ebenfalls Bitterstoff und Alkaloïd nachgewiesen; die Blätter von *F. crassifolia* Bl., welche mit Wasser gekocht, eine beim Abkühlen gallertartig werdende Flüssigkeit liefern, enthalten neben Fagraeïd einen anderen, ungiftigen Bitterstoff. — *Strychnos Tieuté* Lesch. Blätter und Holz enthalten Strychnin, aber kein Brucin. — *Strychnos laurina* Wall. In den Blättern und im Holze war weder Strychnin noch Brucin nachweisbar. — *Strychnos monosperma* Miq. Blätter und Rinde erwiesen sich als alkaloïdfrei. — *Scrophulariaceae. Curanga amara* Juss. Der bittere Geschmack des Krautes — „Kun tao tjao" — wird von einem amorphen, stickstofffreien Glykosid, *Curangin*, verursacht, welches in Wasser fast unlöslich ist. — *Vandellia crustacea* Benth. enthält Bitter-

stoff. — *Scoparia dulcis* L. Neben Spuren von Alkaloïd und unlöslichem Bitterstoff wurde ein reichlicher Gehalt an Kieselsäure festgestellt. — *Bignoniaceae. Stereospermum chelonoïdes* DC. Ausser bitterem Gerbstoff findet sich in der Rinde ein ungiftiger, krystallinischer Bitterstoff, derselbe ist frei von Stickstoff, in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich. — *Stereospermum suaveolens* DC. Der in der Rinde vorhandene Bitterstoff ist wahrscheinlich mit dem in der vorher genannten Species enthaltenen identisch; derselbe kommt anscheinend auch in *S. glandulosum* Miq., *St. hypostictum* Miq. vor. — *Kigelia pinnata* DC. Die Rinde ist gerbsäure- und bitterstoffhaltig, wie diejenige von *Millingtonia hortensis* L. — *Spathodea campanulata* Fenzl. In der Rinde wurde ein reducirendes Kohlehydrat und bitterer Gerbstoff nachgewiesen. — *Spathodea stipulata* Wall. enthält Spuren eines Alkaloïds und Gerbstoff. — *Dolichandrone falcata* Seem. und *D. Rheedii* Seem. gelten als Fischgift, doch hatte das wässerige Decoct 1 : 50 auf Fische keine Wirkung. — Aus der Rinde von *Tecoma stans* Juss. konnte ein kaum giftig wirkendes Alkaloïd in geringer Menge abgesondert werden; dasselbe wurde auch in den Blättern von *T. ceramensis* T. et B. und in Blättern und Rinde von *T. speciosa* DC. nachgewiesen. — *Sparattosperma lithontripticum* Mart. Blätter und Rinde ergaben Bitterstoff (theilweise krystallinisch). — *Nyctocalos brunfelsiaeformis* T. et B. besitzt salzigen Geschmack infolge des Gehaltes an Chlorkalium. — *Oroxylum indicum* Vent. In der Rinde wurden ausser dem schon bekannten Oroxylin, Spuren eines Alkaloïdes nebst einer Gerbsäure aufgefunden. — *Acanthaceae.* Die untersuchten Pflanzen dieser Familien zeichneten sich durch einen beträchtlichen Kaliumgehalt aus. — *Thunbergia grandiflora* Roxb. Die Asche von 70 g frischer Blätter enthielt 0,55 g Kalium und 1,5 g Kieselsäure. — *Hexacentris (Thunbergia) coccinea* Nees wirkte — wahrscheinlich auch infolge des hohen Kaliumgehaltes — giftig auf Frösche. — *Hygrophila salicifolia* Nees. 68 g frischer Blätter lieferten 0,153 g Kalium, dagegen nur 0,0068 g Natrium. — Die Asche von *H. spinosa* T. And. soll in Brit. Indien als Diureticum Verwendung finden. Die Haare auf den Samen von *Hygrophila obovata* Nees. und *H. salicifolia* Nees., welche angedrückt liegen und durch eine schleimige Substanz auf die Oberfläche geklebt sind, entwickeln sich beim Befeuchten mit Wasser und verkleben die Samen unter einander zu einer gallertartigen, an Froschlaichkonglomerate erinnernden Masse. — *Strobilanthes spec.* Die zwei untersuchten, nicht näher bestimmten Arten zeigten einen unwesentlichen Alkaloïdgehalt. Das Infusum der Blätter der einen Art — „Ketjibling“ — findet Anwendung gegen Gallensteine. In beiden Arten wurden reichliche Mengen Kalium und Kieselsäure neben geringen Mengen Natrium gefunden. — *Ruellia bicolor* Bl. enthält ausser Gerbstoff nichts Erwähnenswerthes. — *Barleria Prionitis* L. In der als Febrifugum und Diureticum benutzten Pflanze wurden wichtige organische Stoffe nicht gefunden.

100 g frischer Stengelspitzen und junger Blätter ergaben 0,5 g Kalium. — *Phlogocanthus cardinalis* wies in den Blättern Spuren von Alkaloïd auf. Die Asche von 18,9 g getrockneten Blättern ergab 0,656 g Kalium. — *Andrographis paniculata* Nees. Das intensiv bittere Kraut „Sadi lâtâ“ gilt auf Java als Heilmittel gegen Schlangenbiss. Der Bitterstoff ist krystallinisch, in Wasser fast unlöslich, nicht glykosidisch und nach der Formel $C_{15}H_{27}O_4$ zusammengesetzt; er wird *Andrographid* genannt. 13,8 g Trockensubstanz gaben 0,417 g Kalium und 0,026 g Natrium. — *Asystasia gangeticum* T. And. lieferte etwas Alkaloïd. 84 g frischen Krautes enthielten 0,265 g Kalium. — *Graptophyllum pictum* (L.) Griff. In den Blättern finden sich geringe Mengen eines Alkaloïds. — *Rhinacanthus communis* Nees. Liborius fand in der gegen Ringwurm gebräuchlichen Wurzel — „Akar treba“ — eine der Chrysophansäure ähnliche Substanz: Rhinacanthin. Der Verf. fand in den Blättern Cumarin neben wenig Alkaloïd. Die Asche von 20,750 g Trockensubstanz des Krautes wies einen Kaliumgehalt von 0,66 g auf. — *Rhinacanthus Burmannii* Nees. enthält ebenfalls reichliche Mengen Kalium. — *Justicia Adhatoda* L. In den Blättern wurde das bereits von Hooper aufgefundene Alkaloïd *Vasicin* nachgewiesen. Der Saft der Blätter reagirt alkalisch. — *Justicia Gendarussa* L. Die Blätter enthalten ein wenig giftiges Alkaloïd; dasselbe konnte nur amorph gewonnen werden. 12,55 g Trockensubstanz der Blätter gaben 0,316 g Kalium. — *Jacobinia coccinea* Hiern. Das wässerige Decoct reagirt infolge des Gehaltes an Kaliumcarbonat alkalisch. Die Giftigkeit wird wahrscheinlich durch hohen Kaliumgehalt bedingt. — *Euphorbiaceae. Glochidion molle* Bl., dessen Blätter gegen Schlangenbiss Anwendung fanden, enthält keine erwähnenswerthen Bestandtheile. — *Urticaceae. Ficus Ribes* Reinw. Rinde und Blätter sind gerbstoffhaltig. — *Gymnartocarpus venenosa* Boerl. Der Milchsaft des „Bulu ongko“ genannten Baumes wird in Ost-Java als sehr giftig gefürchtet. Es wurde in dem Saft ein amorpher, geschmackloser, stickstoffhaltiger, weder eiweiss- noch alkaloïdartiger Körper aufgefunden, der das wirksame Princip darstellt. — *Dioscoreaceae. Dioscorea hirsuta* Bl. Aus den giftigen Knollen wurde ein festes Alkaloïd, *Dioscorin,* nebst einem flüchtigen Alkaloïd, *Dioscorecin* gewonnen. Die Wurzeln von *D. aculeata* L., *D. alata* L., *D. pentaphylla* L. und *D. spiculata* Bl. sind unschädlich, doch wurden in den Wurzeln der beiden ersteren Arten Spuren eines Alkaloïds gefunden. — *Liliaceae. Gloriosa superba* L. Die Wurzel „Akar sungsang“, wird in Brit. Indien in Dosen von 0,3—0,8 g dreimal täglich als tonisches und die Esslust förderndes Mittel angewandt. Warden hat aus der Wurzel das *Superbin,* $C_{52}H_{60}N_2O_{17}$, als amorphes, gelbes Pulver abgeschieden. Der Verf. erhielt ebenfalls einen gelben, amorphen, stickstoffhaltigen, sehr bitter schmeckenden Körper. Derselbe löst sich leicht in Alkalien, aber nur schwierig in angesäuertem Wasser. Glykosidische Spaltung des Körpers wurde nicht beobachtet

Auch M. Greshoff[1]) brachte neue *Mittheilungen aus dem chemisch-pharmakologischen Laboratorium des Botanischen Gartens zu Buitenzorg (Java).* Eine Reihe vom Verf. früher untersuchter Pflanzenstoffe hat neuerdings eine weitere Bearbeitung erfahren. Auf die über Carpaïn, das Alkaloïd der Papayablätter erschienene Litteratur, sowie auf die eine Reihe von indischen Leguminosen betreffenden chemisch-pharmakologischen Arbeiten wird im einzelnen zur Ergänzung der früheren Mittheilungen des Verf.'s hingewiesen. Auch die Uebersicht der alkaloïdhaltigen *Apocyneen-Geschlechter* in Niederländisch-Indien wird durch weitere Mittheilungen vermehrt. Im Anschluss an die Untersuchungen von Plugge über *Cerbera Odollam* Hamilt. stellte der Verf. fest, dass das *Cerberid* in reinem krystallisirtem Zustande bei 195 ° C. schmilzt, in 12 Th. Alkohol und in 263 Th. Aether (bei 30 ° C.) löslich ist, eine Linksdrehung von 67,3 ° aufweist und bei der Elementaranalyse 65,5 % C. und 8,5 % H. liefert. Cerberid und Tanghinin sind isomer, aus gemischter Lösung scheiden sich die Krystalle wieder getrennt aus. In fast allen Theilen der Cerbera findet man grosse Mengen des ungiftigen Chromoglykosids (Pseudoindican). Bezüglich des Lauro-Tetanins wird auf die Dissertation von Filippo[2]) verwiesen. Die neueren Beiträge zur Kenntniss der Verbreitung des Cyanwasserstoffes im Pflanzenreiche werden kurz erwähnt. Die Ergebnisse der neueren Untersuchungen des Verf.'s sind im folgenden kurz wiedergegeben. *I. Magnoliaceae. Talauma mutabilis* Bl. Die Rinde enthält 0,4 % eines dem Bebeerin ähnlichen Alkaloïdes, das auch in T. *pumila* Andr. und T. *Hodgsoni* H. f. et Th. vorkommt. Alkaloïdhaltig sind auch die Rinden von *Michelia longiflora* Bl. (0,15 %), *Magnolia sphenocarpa* Roxb., *Manglietia glauca* Bl. u. a. — *II. Anonaceae. Gualteria pallida* Bl. Die Blätter enthalten ziemlich viel Alkaloïd, doch geht bei der Darstellung leicht ein Theil desselben, der als eine im Wasser unlösliche harzige Verbindung mit Gerbsäure anwesend ist, verloren. Es wurden 0,15 % einer krystallinischen Base gewonnen, deren Sulfat und Hydrochlorat aus wässeriger Lösung in schönen Krystallen erhältlich ist. — *Alphonsea* H. f. et Th. Die Blätter von A. *ventricosa* H. f. et Th. liefern 0,5 % Alkaloïd. Dasselbe wird am besten durch Extraction des mit Magnesia eingetrockneten frischen Blattmuses mit Chloroform erhalten. Die Krystalle des *Alphonseïns* gehören dem rhombischen System an, doch haben sie tetragonalen Habitus. Mit Erdmanns Reagens giebt die Base eine prachtvolle Blaufärbung. Sie ist sehr giftig. — *Actabotrys suaveolens* Bl. enthält in der Rinde neben einem blau fluorescirenden Körper ein Tetanus hervorrufendes Alkaloïd. Beide Bestandtheile sind auch in anderen A-Arten vorhanden. so in *Unona discolor* Vahl u. a. Alkaloïde wurden auch nachgewiesen in *Polyalthia affinis* T. et B. (Zweigrinde 0,15 %), *Monoon costigatum* Miq.

1) Ber. d. Deutschen Pharmazeut. Ges. 1899, S. 214.
2) Marburg 1898.

(Blätter 0,15 %), *Popowia pisocarpa* Endl. (Rinde 0,3 %), sowie in verschiedenen Arten von *Oxymitra* Bl., *Anona* L., *Melodorum* Dem., *Orophea* Bl. und *Saccopetalum* Benn. Von *Uvaria rufa* Bl. enthält die Zweigrinde 0,2 % einer Bebeerin ähnlichen Base. — *III. Menispermaceae. Cocculus laurifolius* DC. Die Zweigrinde enthält 0,5 %, die Blätter führen 0,15 % einer krystallinischen Base, welche nach Plugges Untersuchungen reine Curare-Wirkung besitzt. C. *umbellatus* Stend., C. *ovalifolius* DC. sind ebenfalls alkaloïdhaltig, wie auch einige Arten von *Tiliacora* Colebr., *Pachygone* Miers und *Pycnarrhena* Miers. — In *Fibraurea tinctoria* Lour. und in *Coscinium Blumeanum* Miers fand der Verf. Berberin; in *Pericampylus incanus* Miers und in *Tinospora cordifolia* Miers Bitterstoffe. — *IV. Meliaceae.* Die Rinden, Samen und Blätter sehr vieler Meliaceen enthalten einen stark bitteren, stickstofffreien, nicht glykosidischen Körper, welcher in warmem Wasser löslich ist und sich beim Abkühlen als amorphes, weisses Pulver wieder abscheidet. Der Körper löst sich auch leicht in Alkohol, Chloroform und Aether. — *V. Rhamnaceae.* Rinde und Blätter von *Gouania leptostachya* L. enthalten ein sehr giftiges, Tetanus erzeugendes Alkaloïd, welches sich mit Aether leicht ausschütteln lässt. Die Früchte einer noch unbestimmten *Zizyphus*-Art von Timor sind ebenfalls alkaloïdhaltig, die Blätter einer anderen Art lieferten einen glykosidischen Bitterstoff. — *VI. Cornaceae. Alangium hexapetalum* Lam. In den Blättern fand der Verf. 0,6 %, in der Rinde 0,3 % Alkaloïd. Dieselben Mengen ergab auch *A. suardanum* Miq. Zur Gewinnung der Base behandelt man die Extractlösung der betr. Pflanzentheile mit Natriumcarbonat und schüttelt mit Aether aus. In diesen Pflanzen ist eine zweite, in Chloroform lösliche Base vorhanden. Das Alangium-Alkaloïd ist bitter und wirkt giftig. Auch in den Blättern von *Marlea tomentosa* Endl. und *M. rotundifolia* Hassk. sind Alkaloïde vorhanden. — *VII. Rubiaceae.* Einige Arten der Gattung *Uncaria* Schreb. sind sehr alkaloïdreich. In den Blättern der *U. glabrata* DC wurden 0,3 %, in *U. pilosa* Roxb. 1,1 % und in *U. ovalifolia* Roxb. sogar 1,3 % eines in Aether löslichen, krystallinischen Alkaloïds gefunden, welches sehr giftig auf die Respirationsorgane wirkt. — Aus den Blättern von *Anthocephalus Cadamba* Miq. liessen sich 0,1 % eines bitteren, in Aether löslichen Alkaloïds gewinnen. *Greenia latifolia* T. et B. und *Hedyotis latifolia* Miq. enthalten in Rinde und Blättern eine bittere, giftige Base, welche durch Behandeln der Extracte mit Natriumcarbonat und Ausschütteln mit Aether gewonnen wird. — Die Rinde sowie die Blätter von *Bobea hirsutiuscula* T. et B. sind ebenfalls alkaloïdhaltig. Die Base ist durch ein schön krystallisirtes Pikrat und durch die indigoblaue Farbe, welche sie mit Ceriumoxyd-Schwefelsäure liefert, ausgezeichnet. Auch in der Rinde von *Timonius Rumphii* Bl. und in verschiedenen *Pavetta*-Arten wurden Alkaloïde nachgewiesen. — Ein aus der Rinde von *Grumilia aurantiaca* Miq. isolirtes bitteres, giftiges, in Aether lösliches Alkaloïd zeigte den Schmelzpunkt 135 ° C.

Eine andere Art dieser Gattung erwies sich besonders alkaloïdreich (0,8 %). In *Hymenodiatyon* Wall., *Wendlandia* Bartl., *Borreria* Mey. und *Polyphragmon* Desf. wurden ebenfalls Alkaloïde aufgefunden. — Die Rinden von *Sarcocephalus cordatus* Miq. und *S. Subditus* Miq. enthalten neben Spuren von Alkaloïd einen in Wasser und Alkohol löslichen, nicht glykosidischen, harzigen Bitterstoff. *Exostemma longiflora* R. et Sch. enthält ein giftiges, intensiv bitteres Glykosid; ähnliche Stoffe sind in *Stylocoryne* Cav. *Coelospermum* Bl. und *Eriostoma* Boiv. vorhanden. - Die Früchte von *Mussaenda frondosa* L. enthalten Saponin; derselbe Körper findet sich auch in *Barringtonia insignis* Miq. u. a. A., (Fam. *Myrtaceae)*; *Polygala venenosa* Juss. (Fam. *Polygalaceae)*; *Colubrina asiatica* Brongn. (Fam. *Rhamnaceae)*; *Sapindus Rarak* DC. und *Cupania regularis* Bl. (Fam. *Sapindaceae*). — *VIII. Compositae.* In *Vernonia* Schreb., *Eleophantopus* L., *Adenostemma* (Forst.) und *Eupatorium* L. finden sich stickstofffreie bittere Körper, welche zum Theil Glykoside sind. In *Conyza makrophylla* Bl. wurde ein Alkaloïd aufgefunden. Aus *Echinops* L. hat der Verf. 10 g Echinopsin dargestellt. — *IX. Apocynaceae. Allamanda cathartica* L. führt in allen Theilen ein in Chloroform lösliches, scharf schmeckendes, harziges Glykosid. Die Rinde von *Willughbeia firma* Bl. enthält ein eigenartiges, chromogenes Glykosid. In *Carissa* L., *Vallaris* Burm., *Pottsia* H. et A., *Aganosma* Don., *Kickxia* Bl. sind glykosidische Körper enthalten, welche mit Strophantin Aehnlichkeit haben. — *X. Asclepidiaceae. Sarcolobus narcoticus* Span., dient auf Java zum Tödten von Tigern und anderen Raubthieren. Die Giftwirkung ist auf einen harzigen, stickstofffreien Körper (Sarcolobid) mit ausgesprochen koniinartiger Wirkung zurückzuführen. — Die stark giftigen Blätter von *Cryptostegia grandiflora* R. Br. enthalten zwei nicht glykosidische, harzige Bitterstoffe, von denen sich beide in Wasser und Alkohol lösen, aber nur einer in Chloroform löslich ist. — *Tylophora lutescens* Den. führt in den Blättern 0,5 %, in der Rinde 0,2 % eines bei 120° C. schmelzenden, scharf schmeckenden und giftigen Alkaloïds, welches aus den Extractlösungen durch Behandeln mit Soda und Ausschütteln mit Aether gewonnen wird. — *Marsdenia tinctoria* R. Br. enthält in den Blättern neben Indican ein Alkaloïd. In *Bidaria* Endl., *Tetragonocarpus* Hassk., *Symphysicarpus* Hassk., *Wattakaka* Hassk. sind scharf bittere Körper glykosidischer Natur vorhanden. — *XI. Solanaceae. Solanum auriculatum* Ait. ist ausserordentlich solaninreich; die Früchte enthielten 6,1 %, die Rinde 2,8 %, die jungen Blätter 1,3 %, ältere Blätter 1,7 %. Der Alkaloïdgehalt der Blätter von *Datura alba* L. ist je nach dem Alter derselben sehr verschieden. In getrocknetem Materiale wurden gefunden: in sehr jungen Blättern 0,813 % in halb ausgewachsenen Blättern 0,231 %, in sehr alten Blättern nur 0,031 %, in den Blüten 0,200 %. Die Rinden von *Juanulloa aurantiaca* Ott. et Dtz., *Cestrum foetidissimum* Jacq., *Capsicum longum* DC. und *Franciscea sp. ind.* führen sämtlich Alkaloïd. — *XII. Ver-*

benaceae. Die indischen Vertreter dieser Familie enthalten sehr häufig chromogene Glykoside, so z. B. *Lantana* L., *Premna* L., *Vitex* L. Ferner enthalten Pseudindicane *Ehretia buxifolia* H. B. K. *(Boraginaceae)* und *Parmentiera cerifera* Seem. *(Bignoniaceae).* — *XIII. Euphorbiaceae.* Die bitteren, öligen Samen von *Daphniphyllum bancanum* Kurz. enthalten das Alkaloïd Daphniphyllin, welches in Aether löslich ist, krystallisirt und auf den Herzmuskel und nervus vagus lähmend wirkt. — In *Pierardia* Roxb., *Prosorus* Dalz., *Antidesma* L. und *Galearia* Z. et M. ist ebenfalls Alkaloïd vorhanden. — Die Blätter von *Tiglium purgans* Kltsch. enthalten einen scharf brennenden, stark local giftigen, in Wasser und Alkohol löslichen, harzigen Körper, vielleicht denselben, der die Wirkung des Ol. Crotonis bedingt. — *XIV. Urticaceae.* Das Holz von *Celtis reticulosa* Miq. (Lignum stercorarium) enthält Skatol, ausserdem ein leicht zersetzliches Alkaloïd und ein Harzglykosid. Die Skatolbildung scheint mit dem Zerfall von Eiweisskörpern zusammenzuhängen; sie wurde auch beobachtet beim faulenden Holze von *Erythrina subumbrans* Hassk., bei den welkenden Blumen von *Balanophora*-Arten. Die Blüthen von *Sterculia foetida* L. besitzen starken Skatolgeruch, er tritt auch bei einigen Lebermoosen auf. — Die Giftigkeit der Milchsäfte von *Ficus Edelfeldtii* King., *Artocarpus venenosa* Z. et M., *Streblus Mauritianus* Bl. beruht auf Toxalbumen. — Die Rinde von *Streblus asper* Lour. führt einen stickstofffreien, nicht glykosidischen, sehr bitteren und giftigen Körper, welcher in kaltem Wasser leichter als in warmem löslich ist, sich leicht in Chloroform, schwer in Aether löst und bei 65° C. schmilzt. Dieser „Streblid" genannte Körper wirkt wie Antiarin und ist auch in *Epicarpurus* Bl. und *Homoioceltis* Bl. enthalten. Alkaloïdhaltig sind aus dieser Familie auch *Elatostemma makrophyllum* Brongn., *Covellia hispida* Miq., die Samen von *Ficus altissima* Bl. — *XV. Filices.* In *Lindsaea cultrata* Sw. wurde melilotsaures Cumarin in einer Menge von 0,2 % nachgewiesen. Cumarinhaltig sind auch folgende indische Pflanzen: *Spermacoce semierecta* Roxb. (Fam. *Rubiaceae*), *Alyxia stellata* Roem. et Sch. *(Apocynaceae), Myroxylon Pereirae* Kltzsch. *(Leguminosae), Eupatorium Ayapana* Vent. und *Ageratum conyzoïdes* L. *(Compositae).*

Die Beschreibung von *Heil- und Nutzpflanzen Brasiliens* wurde von Th. Peckolt[1]) fortgesetzt. Aus der Familie der Gentianaceae wurden folgende Pflanzen näher untersucht.

Dejanira erubescens Cham. et Schl. Auf den Steppengebieten der Staaten Goyaz, Matto Grosso, Minas und S. Paulo vorkommend, und als „Froschmaul" oder „Erdgalle" in ihrer Heimath bezeichnet, stellt eine bis meterhohe Pflanze mit gegenständigen, stengelumfassenden, oval-länglichen und lanzettlichen Blättern vor. Die prachtvollen Blumen in dicht gebüschelten Cymen; Kapsel klein. Blätter und Wurzel schmecken stark

1) Ber. d. Deutsch. Pharm. Ges. 1899, S. 222.

bitter; erstere ersetzen dem Volke Herba Centaurii, letztere die Radix Gentianae. Die lufttrockene Pflanze verliert 34,286 % Wasser, der Aschengehalt beträgt 12,5 %. Durch Behandeln des spirituösen Extractes mit siedendem, schwach mit Essigsäure angesäuertem Wasser wurde eine amorphe, stark bitter schmeckende Substanz in einer Menge bis zu 0,780 % aus der Pflanze gewonnen. Das Extract wird von den Aerzten wie Extractum Centaurii benutzt. — Zu gleichen Zwecken dienen:

Dejanira nervosa Cham. et Schl., welche in denselben Staaten vorkommt und als „bittere Wurzel“ und „wildes Tausendgüldenkraut“ bekannt ist.

Schultesia angustifolia Grieseb. = Bahiablume, als Decorationspflanze beliebt wegen ihrer schönen, grossen, gelb- und rosafarbenen Blumen.

Schultesia stenophylla Mart. = Waldminze, in den Staaten Goyaz, Alagõas, Pianhy, Bahia, S. Paulo, Espirito Santo und Rio de Janeiro. Kleine Pflanze mit gegenständigen, länglich-lanzettlichen Blättern und grossen Blüthen: Röhre gelb, Rand lebhaft rosenroth. Kapsel klein. Die Wurzel ist stark bitter und wird als magenstärkendes Mittel und bei Wechselfieber angewandt, die Blätter dienen als Aromaticum.

Coutabea spicata Aubl., als „bittere Wurzel“ bekannt, in den Staaten Pará, Amazonas, Bahia, Minas und S. Paulo. Aufrechte, stark verzweigte Pflanze mit stengelumfassenden, an der Basis herzförmigen Blättern. Blüthenstand in Aehren, mit dichtgedrängt stehenden, goldgelben Blumen. Die Blätter werden im Aufguss bei Verdauungsschwäche angewandt. Als Emmenagogum dient ein Infusum 30 : 300, dreimal täglich ein Weinglas voll. Auch als Wurmmittel wird ein schwacher Aufguss bei Kindern benutzt.

Schnebleria tenuifolia Don. = *Curhia tenuifolia* Knobl., Pfennigskraut, kleine Centaurea, in den Staaten Goyaz, Pianhy, S. Paulo und Rio de Janeiro. Die kleine zarte Pflanze dient als bitteres Hausmittel.

Voyria uniflora Lam. = Pilzkartoffel, in den Staaten Pará, Bahia und Rio de Janeiro. Saprophytische, krautartige Pflanze auf faulen Holzstämmen des Urwaldes, mit verkümmerten Blättern, mehrfach verzweigt, jeder Zweig mit nur einer 4 cm langen gelben Blume. Kapsel länglich, papierartig. Das Rhizom bildet länglich-runde, wasserreiche Knollen, welche der Pflanze als Wasserreservoir dienen. Es soll von den Eingeborenen gegessen werden; der Verf. bezweifelt dies.

Lisianthus amplissimns Mart., bittere Angelika, auf den Hochebenen der Staaten Matto Grosso, Minas und S. Paulo. Spärlich beblätterte Pflanze mit vierflügeligem Stengel, sitzenden, ovalen, spitzen Blättern, grossen, blauen, glockenförmigen Blumen. Blätter, Stengel und Wurzel sind bitter; sie sind ein geschätztes Volksheilmittel. Blätter und Stengel dienen als Ersatz für Tausendgüldenkraut. Die Wurzel findet Anwendung bei Magenschwäche, als Prophylacticum gegen Sumpffieber, gegen Wechselfieber.

Lisianthus elegans Mart., wilde Angelika, in den Staaten Minas und S. Paulo, nur auf gebirgigem Terrain, wird bis meterhoch, mit vierseitigem Stengel und länglich-elliptischen, spitzen Blättern. Blüthe scharlachroth, Kapsel lederig, länglich-konisch. Die aromatisch bittere Wurzel wird bei Wechselfieber der vorigen vorgezogen.

Lisianthus pendulus Mart., einheimischer Enzian, auf den Hochebenen der Staaten Minas und S. Paulo. Die nicht aromatisch, aber stark bitter schmeckende Wurzel dient als Ersatz der Enzianwurzel, ebenso die Wurzeln von *Lisianthus grandiflorus* Aubl. und *Lisianthus obtusifolius* Grieseb. auf den Gebirgen von Rio de Janeiro.

Lisianthus coerulescens Aubl. kommt in allen Staaten auf sterilem, steinigem Boden vor.

Lisianthus uliginosus Grieseb., in den Staaten Pará, Alagoas, Bahia, ist eine meterhohe Pflanze mit vierseitigem, unten sehr zart vierflügeligem Stengel, die unteren Blätter kurz gestielt, länglich, die oberen sitzend, eiförmig spitz. Blume glockenförmig, veilchenblau, 3 cm lang. Die frischen Blätter dienen gestossen als Umschlag bei Geschwülsten und Geschwüren, die Wurzel findet als Ersatz für Enzianwurzel Anwendung. Bei den einheimischen Heilkünstlern gilt die Pflanze als Universalheilmittel gegen alle Krankheiten. In gleicher Weise wird *Lisianthus purpurescens* Aubl. benutzt.

Lisianthus alatus Aubl., im Staate Amazonas, wird bis 1 m hoch, der Stengel vierschneidig, unten blattreich, oben blattlos, Blätter eliptisch, länglich, etwas spitz, Blüthen weisslich, grün gefleckt, 4 cm lang. Die bitterschmeckenden Blätter werden als verdauungsfördernder Thee, in grosser Dosis als Wurm- und Abführmittel angewandt. Die bittere Wurzel dient als Prophylacticum und als Heilmittel gegen Sumpffieber, ebenso die Wurzel von *Lisianthus chelosoïdes* L. in den Staaten Matto Grosso, Pará und Maranhâo.

Die Lisianthus-Arten verdienen nach Ansicht des Verfassers näher untersucht zu werden.

Tachia guyanensis Aubl. In den Staaten Ceará, Pará und Amazonas. Strauch schon am Grunde geästet, ungefähr 2 m hoch, mit vierseitigem hohlen Stamm; Zweige röhrig, kreuzweise stehend. Blätter gegenständig, kurz gestielt, länglich-elliptisch, zugespitzt. Blüthen gross, gelb, einzeln stehend, sitzend oder kurz gestielt. Kapsel länglich, mit zahlreichen kleinen Samen. Die Blätter werden nicht benutzt. Die stark bitter schmeckende Wurzel gilt als ein kräftig wirkendes Heilmittel, besonders gegen Wechselfieber. Sie findet zur Darstellung von Tinctur (1:5 Alkohol von 90 %), von spirituösem Extract, sowie von Decocten Anwendung. Die Wurzeln kommen von Manaos, der Hauptstadt des Staates Amazonas. Sie bilden rundliche, etwas gebogene, 20 cm bis 1 m lange Stücke von 2—3 cm Durchmesser mit nur 1 mm dicker Rinde, welche sich leicht vom Holzkörper trennen

lässt, aussen glatt, hellgraubräunlich, im Bruch körnig, bräunlich, geruchlos, von stark bitterem Geschmack. Der zähe, faserige, kaum schneidbare Holzkörper ist aussen weissgelblich, im Querschnitt mit rundem, sehr hartem, gelblichbraunem Mark; Holz sowohl als Mark schmecken bitter. 1 kg lufttrockener Wurzel liefern 180 g Rinde, dieselbe giebt 6,173 % Wasser ab und liefert 9,876 % Asche. In der Rinde fand der Verf. ein organisches, krystallinisches Product, „Caferanin", und einen amorphen Bitterstoff, „Tachinin".

Limnanthemum Humboldtianum Grieseb., Wasserkohl, in den Staaten Bahia, Minas und Rio de Janeiro. Auf sumpfigem Boden wachsende, kriechende Pflanze mit herzförmigen, kreisrunden Blättern, die Wurzelblätter dicht behaart. Blüthe weiss, im Grunde goldgelb, 4 cm Durchmesser. Die bitter schmeckenden Blätter dienen als Ersatz für Herba Trifolii. In gleicher Weise finden die Blätter von *Limnanthemum mikrophyllum* Grieseb., im Staate S. Paulo vorkommend, Anwendung.

Aus weiteren Mittheilungen Peckolts[1]) über Brasiliens Heil- und Nutzpflanzen sei folgendes hervorgehoben: *Rutaceae. Ruta bracteosa* DC. („Arruda") wird in allen Gärten des Landes angetroffen; sie hat sich seit Ankunft der Europäer acclimatisirt. — *Spiranthea odoratissima* St. Hill. („Jasmin dos taboleiros"), in den Staaten Bahia, Goyaz und Minas, ist ein bis 1½ m hoher Strauch mit aufrecht abstehenden, gleichmässig beblätterten Zweigen, abwechselnden dreitheiligen Blättern und eiförmig-lanzettlichen Blättchen. Blüthenstand in Trugdolden, mit rothgelben, filzig behaarten, wohlriechenden Blüthen. Die Blätter finden als mildes Diaphoreticum Anwendung. Die Blüthen dienen zur Parfümirung der Wäsche. — *Ticorea longiflora DC.* („Agapurana", „Acapúrana" = falsche Springfrucht), baumartiger Strauch mit langgestielten, gedrehten Blättern und länglich-elliptischen, fein zugespitzten, staubartig weiss bekleideten Blättchen. Blüthen gross, gelbgrün, in dichten Rispen. Die Rinde hat einen scharfen, styptisch-bitteren Geschmack und wird in Abkochungen bei Magenbeschwerden, Diarrhöe und Wechselfieber benutzt. — Zu gleichem Zwecke dient *Rania resinosa* Nees et Mart., („Arapoca minda'), Strauch, in den Staaten Bahia, Esp. Santo und Rio de Janeiro vorkommend. Das Holz dient zur Anfertigung von Küchengeräthen und Spazierstöcken. — *Galipea jasminiflora* Engl. („Quina falsa", „Tres folhas do mato", „Chupa ferro"), ein Baum mit schlankem, hohem Stamm, dessen bittere Rinde als Tonicum bei Magenbeschwerden dient. Die zerstossenen frischen Blätter werden zu Umschlägen auf syphiloide Auswüchse benutzt, das Decoct derselben findet innerlich Anwendung. Die Rinde der Var. *α-febrifuga* Engl. („Quina-quina") gilt als Heilmittel bei Ruhr und Wechselfieber wie die Rinde der Var. *β-tenniflora* Engl. („Ticorá"). — *Galipea dichotoma* Fr. All. („Arapoca ama-

1) Ber. pharm. Ges. 1899, S. 326. 1900, 52, 115.

rella" u. a.), ein niedriger, doch oft 2 m Umfang erreichender Baum in Minas und Rio de Janeiro, liefert eine bitterschmeckende Rinde, welche wie *Galipea* var. *febrifuga* gegen Wechselfieber genommen wird. Ein damit bereiteter Schnaps wird als Prophylacticum gegen Sumpffieber geschätzt. — *Raputia alba* Engl. („Arapoca bianca"), mit ebenfalls bitterschmeckender Rinde, die auch bei Wechselfieber angewandt wird und kräftiger wirken soll, als die Galipea-Rinden. Die Fischer benutzen die frische Rinde zum Betäuben der Fische. — *Erythrochiton brasiliensis* Nees et Mart. („Sabia-minda", kleiner Drosselstrauch, weil die Früchte mit Vorliebe von Drosseln gesucht werden), ein 2 m hohes, nur an der Spitze kurz geästetes Bäumchen in Bahia, Minas, Espirito Santo und Rio de Janeiro, zeigt an den Stellen, wo es vorkommt, auf vorzüglichen Culturboden für Lebensmittel hin. Der Aufguss der Blätter dient als Diaphoreticum, wirkt aber stark aufregend. Die bitterschmeckende Stammrinde gilt als Tonicum, die Wurzelrinde als Wurmmittel. Die frische Wurzelrinde enthielt: Aetherisches, fettes Oel 0,354, α-Weichharz 3,917, β-Weichharz 2,666, α-Harzsäure 1,045, β-Harzsäure 0,437, Erythrochitonin (kryst.) 0,004, Extractivstoffe 2,668, Wasser 27,000 %. Gerbsäure war nicht vorhanden, wohl aber kleine Mengen von Stärke. Das Erythrochitonin krystallisirt in haarfeinen, seidenglänzenden Nadeln, die Alkaloïdreactionen geben, und besitzt einen bitteren, beissenden Geschmack. — Das fette Oel und die beiden Weichharze wirken wurmtreibend, das Fluidextract (0,5 g mit 60 g Sirup. Aurant. Cort., 2—4 mal täglich einen Theelöffel voll) wird als Wurmmittel in der Kinderpraxis verordnet. — Die Wurzelrinde von *Cusparia makrophylla* Engl. dient ebenfalls als Anthelminticum, wird aber weniger geschätzt als diejenige der vorigen Art. — *Cusparia ovata* Engl., ein hoher, sehr ästiger Strauch. Die bitterschmeckende Stammrinde findet als Tonicum, die Wurzelrinde im Decoct zu Klystiren gegen Oxyuris vermicularis Anwendung. — Die Rinde von *Cusparia toxicaria* Engl., einem grossen Urwaldbaume, wird zum Betäuben der Fische und von den Indianern als Heilmittel gebraucht. — *Monnieria trifolia* L. („Jaborandi"), eine behaarte, bis 40 cm hohe Pflanze, deren Wurzel starke Speichelabsonderung verursacht und stark schweiss- und harntreibend wirkt. Sie wird bei gastrischem Fieber und bei Diabetes angewandt. Ein Decoct der Samen dient als Waschmittel bei Augenentzündungen. — Nachdem der therapeutische Werth von *Pilocarpus pinnatifolius* erkannt worden war, wurden die Pilocarpus-Blätter anfänglich nur von Pernambuco ausgeführt; zufolge der vielfachen Aufträge wurden auch andere Pilocarpus-Arten aus anderen Staaten in den Handel gebracht. In Pernambuco hatten die Aerzte auf Grund der ähnlichen therapeutischen Wirkung einiger Piperaceen die Benennung „Jaborandi" angenommen. Die Indianer benennen die Pflanze „Nhaguarandi" und „Jaguarandi", beim Landvolk in Pernambuco wird sie als „Arruda do mato" bezeichnet. Würde man von Anfang an diesen letzteren

Volksnamen angenommen haben, so würde bei den Sammlern nicht die so häufige Verwechselung mit Blättern der nicht zur Gattung *Pilocarpus* gehörenden Pflanzen vorkommen. Die Volksbenennung „Arruda do mato“ und „Arruda brava“ (wilde Raute) haben nur Rutaceen, wie: *Pilocarpus grandiflorus* Engl. *P. Selloanus* Engl., *P. Jaborandi* Holm., *P. mikrophyllus* Staph., *P. trachylophus* Holm., *P. pauciflorus* St. Hil. und *Xantoxylum Peckoltianum* Engl., welche sämtlich als energisch wirkende Sudorifika geschätzt werden. Als „Jaborandi“ werden benannt die Piperaceen: *Ottonia anisum* Spreng., *O. propinqua* Kth., *Enckea cyanothifolia* Kth., *Arthante mellicoma* Miq., *A. Luschnathiana* Miq., *A. geniculata* Miq., die Rutaceen: *Monniera trifolia* L., *Xanthoxylum elegans* Engl. und *Esenbeckia febrifuga* Mart. — „Jetzt, da das Sammeln der Blätter ein lohnendes Geschäft, glauben die Kräutersammler nicht unrecht zu handeln, wenn sie Blätter von Pflanzen zumischen, welche „Jaborandi“ heissen. Wenn Blätter von *Swartzia* in den Sendungen vorkommen, so ist dieses eine absichtliche Fälschung, da es in Brasilien keine Leguminose giebt, welche „Jaborandi“ benannt ist“. — Vom Verf. wird eine grosse Reihe von Pilocarpusarten beschrieben. — *Esenbeckia febrifuga* A. Juss., deren Rinde schon im Jahre 1829 von Dr. von Martius als ausgezeichnetes Amarum empfohlen wird, dient den Eingeborenen als Heilmittel gegen Wechselfieber und Diarrhöe. Buchner fand im Jahre 1829 in der Rinde einen Bitterstoff „Esenbeckin“, viel Harz, wenig Gerbstoff, kein ätherisches Oel. Winckler identificirte das Esenbeckin mit Chinovin, fand noch zwei andere Bitterstoffe und ausser Harz eine kautschukähnliche Substanz. — Die Rinde von *Esenbeckia intermedia* Mart., welche vom Volke als Heilmittel ebenso hoch geschätzt wird als *E. febrifuga,* wird von den Händlern als „Angostura“ verkauft. Diejenige von *E. fasciculata* Barb. Rodr. wird gegen Diarrhöe genommen. — Die Blätter von *Metrodorea pubescens* St. Hil. dienen als Sudorificum, die Rinde als Tonicum und Febrifugum; die Rinde von *M. excelsa* Fr. Allem soll Wechselfieber heilen und gegen Sumpffieber schützen. — *Xanthoxylum hiemale* St. Hill. (Fagara Engl. und Prantl.), ein hoher Baum mit 20—30 cm dickem Stamm, trägt harn- und schweisstreibende Blätter, die Rinde wirkt als Tonicum, die Wurzelrinde wird zu reizenden Bädern benutzt, mit Olivenöl zusammengestossen gegen Ohrenschmerzen. — Die Blätter von *Xanthoxylum Peckoltianum* Engl., einem ästigen, dornigen Bäumchen mit 3 bis 5 m hohem Stamm in Rio de Janeiro, wurden eingehend chemisch untersucht. Sie enthalten ein farbloses, dünnflüssiges, rautenähnlich riechendes und unangenehm brennend schmeckendes ätherisches Oel vom spec. Gew. 0,894 bei 15° C. Das nicht rectificirte Oel ist grün, neutral reagirend. Ausserdem wurden folgende Substanzen in den Blättern bestimmt: Wasser 43,75, Wachs 0,39, Fettes Oel 2,25, Weichharz 1,666, α-Harzsäure 0,515, β-Harzsäure 0,11, γ-Harzsäure 1,124, Xanthoxylin (kryst.) 0,046, Bitterstoff (Xanthopikrit?) 0,213, Extract.

u. s. w. 34,26, Asche 11,00 %. — Gerbsäure wurde in den Blättern nicht gefunden. Das ätherische Oel war in den frischen Blättern in einer Menge von 0,74 % vorhanden. Die frische Rinde enthielt: Wasser 51,666, Asche 11,333, Xanthoxylin 0,02, Bitterstoff 0,019, Fettes Oel 0,874, Weichharz 0,59, Harzsäure ?, Gerbstoffähnliche Substanz 0,08 %. — Blätter und Rinde werden vom Volke als Diuretica und Diaphoretica benutzt, ein Absud der Blätter dient zu Bädern bei Rheumatismus, ein Decoct der Rinde als Umschlag bei Erysipelas. Aehnliche Anwendung findet eine Anzahl anderer *Xanthoxylum*-Arten, welche vom Verfasser aufgeführt und beschrieben werden. Im Besonderen wird auf die Rinde von *Xanthoxylum Finguassiuba* St. Hil. hingewiesen, welche einem 10 m hohen, geraden, stachellosen Baum von einem Umfange bis zu 2,2 m entstammt. Dieselbe wird mit Erfolg bei Sumpffieber verordnet, wo längerer Gebrauch von Chinin erfolglos ist. Die lufttrockene Rinde enthält: Wasser 3,334, Asche 6,667, Weichharz 0,3, α-Harzsäure 0,745, β-Harzsäure 4,59, Tinguacibin (kryst.) 0,183, Bitterstoff 0,96, Tinguacibitin 0,011, Gerbsäure 1,244, Chrysophansäure (?) 0,214 %. Auch die Blätter dieses Baumes wurden untersucht. Sie enthalten in frischem Zustande 56,150 % Wasser und 2,234 % Asche, lufttrocken 6,666 % Wasser und 4,968 % Asche; von ätherischem Oel wurden in frischen Blättern 0,02 %, in lufttrockenen 0,012 % gefunden. Ausserdem wurden in den lufttrockenen Blättern nachgewiesen: Fettes Oel 1,100, Weichharz 1,966, α-Harzsäure 0,38, β-Harzsäure 0,3, Harz 5,0, Tinguacibin 0,09, Bitterstoff (amorph) 0,663, Gerbstoff 0,445 %. Bemerkenswerth ist der hohe Gehalt der Blätter an Chlorkalium: 1 kg enthielt 12,55 g. — Die Rinde von *Hortia brasiliana* Vand. wird als Fiebermittel benutzt, diejenige von *H. arborea* Engl. („Casca para tudo“ = „Rinde gut für alles“), einem dickstämmigen Baume in Minas und Rio de Janeiro entstammend, ist ein Universalheilmittel des Volkes. Das Pulver, die Tinctur und das Infusum werden als Tonicum, Febrifugum, Antispasmodicum, Karminativum, als Mittel gegen Durchfall, Pollutionen etc. gebraucht. Aeusserlich zu Klystiren und Umschlägen. Es wurden in der frischen Rinde 0,054 % ätherisches Oel vom spec. Gew. 1,069 bei 18° C. nachgewiesen. Die lufttrockene Rinde enthielt: Wasser 10,2, Asche 5,1, Weichharz 1,15, α-Harzsäure 2,34, β-Harzsäure 2,3, Bitterstoff (amorph) 0,416, Gerbsäure (?) 0,14, Stärkemehl 2,7 %. — Im Staate Amazonas wird die Rinde von *Hortia multiflora* Engl. zu gleichen Zwecken verwendet wie die von H. arborea. — *Helietta multiflora* (Engl. (‚Trees folhas“ = „Dreiblatt“) liefert einen schweisstreibenden Thee. — *Clausena Wampi* Blanco („Vampyro“, aus China stammend, wird in allen tropischen Staaten Brasiliens cultivirt. — Von Orangen und Citronen, welche als die ersten Fruchtbäume nach der Entdeckung Brasiliens von den Portugiesen angepflanzt wurden, werden mehrere Arten bezw. Varietäten beschrieben. Erwähnt wird, dass Fabriken zur Gewinnung ätherischer Oele in Brasilien nicht existiren, die Schalen

sämtlicher *Citrus*-Arten werden in grossen Mengen unbenutzt weggeworfen. Auch die unreifen Früchte der bitteren Orangen werden als nutzlos angesehen und finden keine Verwendung. — Von der Familie der Sterculiaceae sind in Brasilien 40 Gattungen mit 134 Arten bekannt; 9 Gattungen mit 39 Arten werden benutzt. Blätter und Rinde sind reich an Schleim, einige liefern reichlich Gummi. Mehrere liefern ölreiche Samen, z. B. *Theobroma*. Als Heilmittel hat keine dieser Pflanzen besondere Bedeutung. — Die Samen einer frischen Frucht von *Sterculia Chicha* St. Hil., eines der höchsten Bäume des Urwaldes, zeigten folgende Zusammensetzung: I. Wasser 59,085, Fettes Oel 10,050, Proteïnstoffe 5,370, Stärkemehl 4,762, Glykose 1,220, Harzsäure 0,226, Extract u. s. w. 5,313, Asche 1,778 %. II. Wasser 65,000, Fettes Oel 14,230, Proteïnstoffe 4,885, Stärkemehl 1,858, Glykose 1,880, Harzsäure 0,123, Extract u. s. w. 4,080, Asche 1,883 %. — In 100 g Trockensubstanz waren 2,1 bezw. 2,233 g Stickstoff enthalten. — Das fette Oel ist bei 26° C. farb- und geruchlos, durchsichtig, von mildem Fettgeschmack. Bei 24° C. wird es dickflüssig. Spec. Gew. = 0,9343. Bei + 20° C. bildet es ein weisses Fett. Schwefelsäure färbt das Oel orangeroth, dann karminroth und schliesslich rothbraun. Die Stammrinde wird zu erweichenden Umschlägen und Bädern benutzt. Auch die schleimhaltigen Blätter finden als Umschlag bei Contusionen Anwendung. — Alte Bäume liefern zuweilen in den kalten Monaten (Juli und August) ein Secret, welches Gomma de coaxixa und Gomma de ararixà genannt wird. In demselben wurden gefunden: Wasser 19,998, Fett 1,429, Harzsäure 2,857, Glykose 0,311, Extractivstoffe 4,164, Arabin 11,43, Bassorin ähnliche Substanz (Paraarabin?) 44,9, Rindenfragmente 2,6 %. — *Sterculia pruriens* Schum., in Parà und Amazonas, ein Urwaldbaum („brennender Bastbaum"), dessen ölreiche Samen von den Waldbewohnern genossen werden. — *Sterculia excelsa* Mart., „Waldkastanie", „Walderdnuss", „Cakaobaum", ein Urwaldbaum mit riesigem Stamm von 30 m Höhe und 1 m Durchmesser, trägt sehr schmackhafte Samen. — *Sterculia stricta* St. Hil. et Naud., „kleine Chicha", wird von den Eingeborenen „Arararaòba" genannt, trägt ebenfalls wohlschmeckende, ölreiche Samen, welche die Grösse von Taubeneiern besitzen. — Die Blüthen von *Sterculia foetida* L. verbreiten nach dem Herabfallen einen höchst unangenehmen Kotgeruch. Die ölreichen Samen von der Grösse einer kleinen enthülsten Mandel sind wohlschmeckend, werden aber vom Volke nicht genossen. — *Brasiloxylon brasiliensis* Schum. (*Brasiloxylon rex* K. Sch.) wird „Königsbaum" genannt, da derselbe bei seiner ausserordentlichen Höhe alle anderen Urwaldriesen überragt. Die entschalten, bei 100° getrockneten Samen enthielten: Fettes Oel 36,13, Weichharz 0,726, Extract 8,5, Asche 4,682 %, Eiweiss und Zucker wurden nicht quantitativ bestimmt. — Stärkemehl ist in den Samen nicht enthalten. Das fette Oel ist gelbbräunlich, bei + 20° C. von talgartiger Consistenz mit mildem Geschmack und cacaoähnlichem

Geruch. Theobromin, Koffeïn oder sonstige krystallinische Producte wurden in den Samen nicht aufgefunden. — Das Decoct der Rinde wird vom Volke bei Gonorrhoe angewandt. — Der Thee der Blüthen und Blätter von *Helicteres sacarolha* St. Hil., „Korkzieher", „Steppenschraube", „Mauleselkringel" (mit spiralig zusammengedrehten, korkzieherähnlichen Balgkapseln), ist im Volke als Antisyphiliticum im Gebrauch, die styptisch-bitterschmeckende Wurzel als Getränk bei Leukorrhoe und Gonorrhoe. — *Helicteres corylifolia.* Nees et Mart., „Wüstenkorkzieher", „Kleine Schraube", auf unfruchtbarem, steinigem Boden wachsend, trägt grosse, purpurröthliche Blumen, die getrocknet als Brustthee, in frischem Zustande als Umschlag bei Contusionen benutzt werden. In gleicher Weise finden die Blätter von *Helicteres Baruensis* Jacq., „Flintenkrätzer" (wegen der kleinen dünnen Balgfrüchte so benannt) Anwendung. — Das Decoct der Blumen von *Helicteres Vuarame* Mart. wird zum Gurgeln bei Angina angewandt, die Blätter dienen als Ersatz der Malven, das Decoct der Wurzel wird als Getränk und zu Waschungen bei Ekzem gebraucht. — Von *Helicteres ovata* Lam., weisser Waldbast, *H. brevispera* St. Hil., „Eibisch", und von *H. mucosa* Mart. werden die Blüthen als Brustthee, die Blätter als Erweichungsmittel, die Wurzel als mildes Adstringens und Antisyphyliticum verwendet. — Die Wurzel von *Melochia pyramidata* L. („Althaea sylvestre") „Wilder Eibisch", wird — wie diejenige von *Melochia macrophylla* H. B. Kth. — als Ersatz von Althaeawurzel gebraucht. Der ausgepresste Saft von *Melochia hirsuta* Cav. (Blutstiller, falsches Elfenbein) wird esslöffelweise bei Haemorrhagien angewendet. — *Waltheria communis* St. Hil. wird vom Volke „Kleines Goldkraut" genannt. Die Blätter werden als Thee bei Husten, Dysenterie u. s. w. gebraucht. — Die Blätter von *Waltheria americana* L., „weisses Goldblatt", „Erdfresser", dienen als Emolliens, die Blüthen als Brustthee. Beide sind sehr schleimreich. — Die Blätter von *Waltheria Dourandinha* St. Hil., „echtes Goldkraut", „Steppen-Goldkraut", werden im Decoct (30:280) kelchglasweise bei Lungenkatarrh gegeben, 80:1000 als tägliches Getränk bei Gonorrhoe und Syphilis; äusserlich als Wundmittel und Umschlag bei Furunkel. — Von der Gattung *Theobroma* sind 9 Arten in Brasilien heimisch, im wilden Zustande vorzugsweise in den heissesten Gebieten der südlichen und nördlichen Aequatorialzone, nur *Theobroma Cacao* geht noch etwas südlicher an den Ufern des Madeiroflusses, doch nie über den 12. Grad südlicher Breite; bis jetzt ist es die einzige Art, welche in Brasilien bis zum 24. Grad südlicher Breite cultivirt wird. Man rechnet auf 1 ha Land 600 Bäume, welche erst nach 4 bis 5 Jahren Früchte liefern. Auf 1000 Bäume calculirt man 750 bis 800 kg trockene Samen. In der Tropenzone reift jährlich nur eine Ernte, während in der heissen Zone zwei Ernten stattfinden. Die frische Kapselhülle hat schwachen quittenähnlichen Geruch und schleimigen Geschmack. In 1000 g wurden gefunden: Wasser 818,0, Fett 1,57, Harzsäure 1,35, Eiweissstoffe 10,1,

Theobromin 0,064, Gerbsäure 0,2, Glykose 12,15, Farbstoff, Extract 56,77, Schleim 43,00, Asche 24,02 %. — Die beste Ausbeute an Theobromin wurde nach der Methode von H. Beckurts erzielt. Die als werthlos betrachtete Fruchthülle könnte mit Nutzen verwendet werden, da sie auch in getrocknetem Zustande die schleimliefernde Eigenschaft nicht einbüsst, als Ersatz für Leinsamen, der in Brasilien in gestossenem Zustande nicht 8 Tage vor Verderbniss bewahrt werden kann. Die weissliche, saftreiche Pulpe hat schwachen Obstgeruch und angenehmen süssen, etwas säuerlichen Geschmack. Es wurden in derselben gefunden: Wasser 83,363, Weichharz 0,018, Freie Säure (Weinsäure) 0,116, Glukose 3,8, Eiweissstoffe 0,58, Schleim 1,0115, Lösliche Pektinstoffe, Extract u. s. w. 6,916, Asche 1,048 %. Theobromin konnte in der Pulpe nicht nachgewiesen werden. Durch Gährung wurde aus derselben ein angenehm schmeckendes, weiniges Getränk gewonnen. In frischen Samen selbst geernteter Früchte wurden bestimmt: Wasser 45,95, Fett 17,5, Theobromin 0,293, Asche 1,267 %. In frischen Blättern wurden gefunden: Wasser 63,533, Fette 1,2, Weichharz 0,385, Harzsäure 1,822, Theobromin 0,072, Amorphe Substanz 0,85, Glycyrrhizin ähnliche Substanz 1,192, Gerbsäure 0,214, Extract u. s. w. 5,380, Asche 5,5 %. — Bemerkenswerth ist der Gehalt der Blätter an einer dem Glycyrrhizin ähnlichen Substanz, welche aus dem spirituösen Extract gewonnen wurde. — *Theobroma bicolor* Humb. et Bonpl. ist kleiner als Th. Cacao. Die Samen wurden früher nicht benutzt, jetzt werden sie gesammelt und von den Händlern aufgekauft, welche sie mit den Samen von Th. Cacao vermischen. — *Theobroma speciosum* Spreng, „wilder Cacao“, wird nicht kultivirt. Der Samen schmeckt stark bitter. — *Theobroma microcarpum*, „Affencacao“, „kleiner Cacao“, liefert mit seinen kleinen, glatten Samen und gelber Pulpe den Affen ein Lieblingsfutter. — *Theobroma grandiflorum* Schum. „grosser Cacao“, trägt Früchte von der Grösse eines Gänseeies. — Neben diesen kommen noch vor *Theobroma subincanum* Mart. „Waldcacao“ und *Theobroma sylvestris* Mart., „falscher Cacao“ benannt. — Das Decoct der Rinde von *Guazuma crinita* Mart., „Schürzenbast“ wird innerlich und zu Waschungen bei nässender Flechte verwendet. — Die Rinde von *Guazuma ulmifolia* Lam. wird im Decoct als Getränk bei ekzematischen Hautkrankheiten, secundärer Syphilis u. s. w. gegeben. Beim Volke gilt sie als Blutreinigungsmittel und ist als Tonicum, leichtes Adstringens u. s. w. im Gebrauch. Sehr beliebt ist ein mit dem Fluidextract bereiteter Sirup als Màrope de mutamba bei Bronchial- und Lungenkatarrh. In der lufttrocknen Rinde wurden gefunden: Wasser 12,5, Fettes Oel 0,4, α-Harzsäure 0,114, β-Harzsäure 9,188, Amorph. Bitterstoff 0,1, Glykose 0,34, Mutambasäure, kryst. 0,107, Gerbsäure 2,72, rother Farbstoff 0,587, Schleim 9,962, Extract u. s. w. 4,35, Asche 8,75 %. Theobromin und Koffeïn konnten aus der Rinde nicht isolirt werden. — *Büttneria scabra* Loefl. var. *serrata* Schum., „Dornkohl“, „Waldkohl“, ein Halb-

strauch mit spitzen, geraden und gekrümmten Stacheln, dessen Blätter — wie diejenigen von *Büttneria hastata* Schum., *Buchneria filipes* Mart. und *Buchneria australis* St. Hil. — im Decoct als Getränk und zu Waschungen bei nässenden Flechten verwendet werden. — *Buchneria catalpifolia* Jacq., „Knopfbaum", wird arzneilich nicht benutzt. Die schön gezeichneten Samen dienen dem Volke und den Indianern als Schmuck. — *Thomasia pseudolutea* Fr. Allem, „Gelber Gitahy", ein niedriger Urwaldbaum mit gelappten Blättern und kleinen weissen, in Rispen stehenden Blüthen. Das Decoct der Blätter innerlich und als Waschung gilt beim Volke als heilkräftig bei trocknen Flechten.

Ueber die *pharmaceutischen und ökonomischen Producte von Jamaika* liegen Mittheilungen von Wardleworth[1]) vor, welche einiges Interessante enthalten. Bekanntlich gehört auch Jamaika zu den tropischen Ländern, in denen man Cinchonen cultivirte. Die dort gewonnenen Rinden sind aber seit 1887, wo der Sturz des Chininpreises stattfand, kein Handelsobject mehr. Neuerdings hat die Preissteigerung des Chinins wieder die Aufmerksamkeit darauf gerichtet, dass über 22000 Chinabäume auf der Insel sich befinden, welche einen jährlichen Ertrag von 120000 Pfd. liefern, und man hat sich mit dem Plane getragen, nach Art der javanischen Regierung eine Chininfabrik auf Jamaika einzurichten. Doch ist, da es sich um Cinchona succirubra handelt, das Material zu diesem Zwecke nicht geeignet. Auffällig ist, dass die Olive nicht in Jamaika prosperirt; die Bäume tragen wohl Blüthen, aber keine Früchte. In der letzten Zeit sind von Piscidia erythrina Rinden exportirt, welche durch ihren grossen Gehalt an Chlorophyll sich als von oberirdischen Theilen genommen charakterisiren, während die Wurzelrinde in Nordamerika gewünscht wird. Nach Wardleworth wird übrigens ausserordentlich wenig Wurzelrinde gesammelt. Sterculia acuminata gedeiht auf Jamaika vorzüglich und liefert vorzügliche Kola. Ein für die Insel eigenthümliches Product ist Piment, dessen Mutterpflanze selbst auf anderen westindischen Inseln zu cultiviren vergeblich versucht ist. Die Pflanze zeigt ein eigenthümliches Aussehen, indem die Rinde sich alljährlich in dünnen Röhren abschält und frische Rinde von heller Zimmtfarbe zurücklässt, so dass der Baum wie frisch geschält aussieht. Das Sammeln der Beeren wird begonnen, sobald die erste Beere in dem Fruchtbüschel reift. Jedes Büschel wird abgebrochen, nicht abgeschnitten, weil nach dem Abschneiden mit dem Messer der Zweig in weiter Entfernung von dem Schnitte abstirbt. In der Ingwercultur sind von ansässigen Deutschen wesentliche Verbesserungen gemacht; die alte Methode, Zingiber nur auf jungfräulichem Boden zu pflanzen und die Felder später aufzugeben, ist verlassen und durch Anwendung von künstlichem Dünger werden gute Resultate erzielt. Neuerdings hat Fawcett viel für die Anpflanzung von Vanille gethan

1) Pharm. Journ. 1900, Aug. 4., pag. 162.

und in dem botanischen Garten in Hope vorzügliche Schoten erzielt. Man hofft, dass in einigen Jahren Jamaika-Vanille ein nennenswerther Handelsartikel werde, Areca Catechu gedeiht auf Jamaika gut, doch waren die vor einigen Jahren nach England gebrachten Arecanüsse nicht von genügender Qualität. Anbauversuche sind auch mit Ipecacuanha, Kampher und Koloquinthen gemacht.

In einem Vortrage vor der „Pharmaceutical Society of Great Britain" machte J. Slinger Ward[1]) Mittheilungen über eine Reihe *westafrikanischer Drogen*, die von den Eingeborenen zum Theil als Heilmittel angewendet werden. Die Namen der Drogen, welche aus Sierra Leone eingesandt waren, sind die folgenden: 1. Akotompoteng (Wurzel von *Xylopia* spez.); 2. Toantin (Wurzel, Blätter, Rinde); 3. Ekum Nkura („Mäusetod", die Rinde von *Chailletia toxicaria*); 4. Nkokobesah oder Inconchery (eine Wurzel); 5. Adesekanchie (Wurzel und Rinde von *Sarcocephalus esculentus*, Cinchonaceae); 6. Yarney (von *Gladiolus* spez., wahrscheinlich *spicatus*); 7. Atsunobie-Rinde; 8. Peyarebiasah-Rinde; 9. Bongbo (die Hülse von *Cassia siberiana*).

Ueber verschiedene Kautschukpflanzen aus Amerika und Asien berichtete O. Warburg[2]). *Sapium biglandulosum*, auch Excoecaria biglandulosa oder Stillingia biglandulosa genannt, ist ein in Süd- und Mittelamerika sehr verbreiteter, zur Familie der Euphorbiaceae gehöriger Strauch. Er wird in Venezuela „lechero" genannt. Die Pflanze wächst sehr schnell und wird auch als kleiner Baum zu Heckenanpflanzungen verwendet. Die aus dem Stamm gewonnene Flüssigkeit gerinnt schon von selbst innerhalb zehn Stunden. Der Sapium-Kautschuk ist eine ziemlich klebrige, schlecht-riechende, weisse Masse, doch zeigt die Elasticität, dass guter Kautschuk darin enthalten ist. Bei der grossen Verbreitung der Pflanze in Südamerika dürfte es sich empfehlen, eingehendere Versuche mit derselben anzustellen. — *Forsteronia floribunda*, eine Liane aus der Familie der Apocynaceae, welche in den Wäldern Jamaikas vorkommt, liefert einen sehr guten Kautschuk, doch ist derselbe anscheinend nur probeweise nach Europa gekommen. Der Milchsaft lässt sich freilich nur schwer gewinnen, ohne die Lianen zu tödten. Die Gattung hat 50 amerikanische Arten, und es ist wahrscheinlich, dass auch in anderen Theilen Südamerikas Forsteronia-Kautschuk gewonnen werden kann. — *Brosimum Galactodendron*, der bekannte Kuhbaum Südamerikas, gehört zur Familie der Artocarpaceae. Er soll etwas Kautschuk enthalten, aber mit 30 % Harz gemischt. Eine zweite Art „Kuhbaum", *Couma utilis*, in Nordbrasilien heimisch, zählt zur Familie der Apocynaceae; auch dieser liefert eine Art Kautschuk, der von den Eingeborenen zum Wasserdichtmachen benutzt wird. — Nach alten Notizen von Humboldt soll auch eine Pflanze der Familie der Lobeliaceae, *Siphocampylus Caoutchouc*, in Columbien

1) Pharm. Journ. 1900, S. 329. 2) Tropenpflanzer, 1899, S. 524.

Kautschuk liefern; auch soll *Siphocampylus Jamesonianus* in Ekuador Kautschuk geben. — Von asiatischen Kautschukpflanzen werden die folgenden genannt. *Willoughbia,* zur Familie der Apocynaceae gehörig, ist der afrikanischen Gattung Landolphia nahe verwandt. Es ist ziemlich wahrscheinlich, dass der grösste Theil des von Borneo exportirten Kautschuks von diesen Lianen, welche in etwa zehn Arten vorkommen, stammt. Die Erntebereitung ist bisher eine sehr primitive. Auf der malayischen Halbinsel werden die Lianen in Abständen von 10 bis 12 Zoll geringelt, zuweilen auch abgehauen, der Saft wird in Gefässen aus Palmblättern aufgefangen. Die Coagulirung geschieht durch Salz oder Salzwasser. In Nord-Borneo werden die Lianen in Stücke von wenigen Zoll bis zu 3 Fuss Länge geschnitten; um das Ausfliessen des Saftes zu beschleunigen, werden die Enden der Stücken über Feuer gehalten. Der Saft wird durch Salzwasser oder Asche von verbrannten Nipablättern coagulirt. Der Kautschuk von Willoughbeia firma von der malayischen Halbinsel soll der beste dieser Sorte sein; derjenige von W. flavesceus soll gleichfalls gut sein, hingegen liefert W. coriacea ein minderwerthiges Product. — *Cynanchum ovalifolium,* eine schlingende Asclepiadacee in Penang soll einen guten Kautschuk geben, doch ist es eine so dünnstämmige Pflanze, dass sie kaum der Ausbeutung werth erscheint. — In Burma soll *Urceola esculenta,* ein Unkraut der Teakwaldungen, eine werthvolle Quelle für Kautschuk sein; *Urceola elastica* soll für die malayische Halbinsel als Culturpflanze in Betracht kommen. — Neuerdings wird viel Rühmens von einer anderen indischen Apocyneen-Liane, *Chonemorpha macrophylla*, gemacht, welche einen sehr elastischen Kautschuk geben soll. — Andere asiatische Kautschukpflanzen sind *Leuconotis eugeniifolius, Dyera costulata, Dyera Maingayi, Parameria glandulifera, Anodendron-* und *Cameraria*-Arten, welche sämtlich zur Familie der Apocynaceae zu rechnen sind. — Der aus *Alstonia plumosa, Alstonia scholaris, Tabernaemontana Thurstoni, Carruthersia scandens* und *Trophis anthrophagorum* gewonnene Kautschuk erwies sich als werthlos; derjenige von *Ficus obliqua* wird als zum Mischen brauchbar bezeichnet. — *Excoecaria Dallachyana* in Queensland, eine Euphorbiacee, liefert eine zwar klebrige, aber kautschukartige Masse; *Excoecaria Agallocha* giebt keinen brauchbaren Kautschuk. — Die vielen, Milchsaft enthaltenden Pflanzen von Celebes, den Molukken und Neu-Guinea sind noch kaum auf ihren Kautschukgehalt untersucht. Eine Durchforschung der deutschen Schutzgebiete auf Kautschuk liefernde Bäume würde nach Ansicht des Verfassers sicherlich nicht ohne Erfolg sein.

Ueber die bisherigen Erfolge der *Kautschuk-Expedition nach Westafrika,* welche Schlechter[1]) im Auftrage des Colonialwirthschaftlichen Comitees zu Berlin zum Studium und zur Ueberführung der westafrikanischen Kautschukpflanzen ausführte, wird

1) Deutsch. Colonialbl. 1899, S. 584.

folgendes berichtet: In der Nähe der Stadt Shagams fand Schlechter eine Gummi liefernde Ficusart. Das Gummi war allerdings von geringerer Qualität, d. h. schlechter als Landolphia-Gummi, aber sehr fest und anscheinend verwendbar. Den Eingeborenen war der Baum als „Gummibaum" noch nicht bekannt. — In Yorubaland wurden Kickxia-Stämme gefunden. In südwestlicher Richtung von Ibadan trat die Kickxia nur spurweise auf; die Bäume sind hier im Aussterben begriffen, und es dürfte eine Aufgabe der Regierung sein, für Nachwuchs zu sorgen. Die Kickxia-Arten sind gegenüber den meisten anderen zum Plantagenbau besonders geeignet, da die Anlage der Plantage mit geringen Kosten verbunden ist, weil ein Abholzen der Urwälder nicht nöthig ist. Wie lange die Kickxia einem rationellen Anzapfen widerstehen kann, konnte noch nicht festgestellt werden. Von Sammlern wird angegeben, dass eine Kickxia $^1/_2$—$^3/_4$ kg Gummi im Jahre liefert. — In Buëa entdeckte Schlechter eine andere Ficus-Art, von welcher ein ähnliches Product gewonnen wird wie von der Lagos-Ficus. — Dem Anbau von Kickxia-Pflanzen in den verschiedensten Theilen der afrikanischen deutschen Colonien glaubt Schlechter ein günstiges Prognosticon stellen zu können. — Die chemische Untersuchung der von Schlechter gesammelten Kautschukproben wurde von Henriques ausgeführt. Derselbe will zu einem plantagenmässigen Anbau der Lagos-Ficus nicht anrathen. Für Anbau und Cultur sollten nur solche Pflanzen in Frage kommen, welche ein gutes, elastisches, auch ohne weitere Bedingung wenig Harz enthaltendes Product geben.

Ueber die Gewinnung des Landolphia-Kautschuks berichtete R. Schlechter[1]) folgendes: Wenn eine Kautschukliane von genügender Stärke aufgefunden wird, werden zunächst die Zweige von den Bäumen gelöst und die Liane längs des Urwaldbodens gezogen. Die stärkeren Stämme und Aeste werden dann etwa 1 m über der Erdoberfläche parallel mit derselben auf Holzgabeln gestützt, und nun beginnt das Anzapfen. In Abständen von je 1 bis $1^1/_2$ Fuss werden halb um die Rinde herum Einschnitte gemacht und unter jeden derselben ein kleines Gefäss gehängt, in welches die Milch tropft. Nach 24 Stunden werden diese Gefässe in ein grösseres ausgeleert und zu den betreffenden Lagern oder Posten gebracht. Hier wird die Milch unter Zusatz des sauren Bossangasaftes (von einer Costus-Art) oder ohne denselben durch Kochen koagulirt. Nachdem die koagulirte Masse tüchtig durchgeknetet ist, wird sie in eine wurstähnliche Form ausgezogen und am nächsten Tage in Stücke zerschnitten, die etwa an Form und Grösse dem Viertel eines mittelgrossen, der Länge nach diametral zerschnittenen Apfels gleichen. Auf Trockenstellagen werden diese Stücke nun zwei Monate hindurch getrocknet und erst dann in Rindensäcken verschickt. — Nach

1) Tropenpfl. 1900, S. 28.

diesem Vorgange scheint dem Verfasser die ganze Güte des Kongo-Kautschuks in dem völligen Austrocknen desselben zu beruhen. Inwieweit die Säure des Bossangasaftes auf die Güte des Kautschuks Einfluss hat, soll später experimentell festgestellt werden.

Auf der Station Ngoko in Westafrika hatte Schlechter[1]) Gelegenheit, die verschiedenen *Methoden der Bereitung von Kautschuk aus der Kickxia,* die dort in Unmengen vorhanden ist, eingehender zu erproben. 1. Kochen der Milch nach Zusatz von Wasser. Verf. hält diese Methode für die beste. Es empfiehlt sich reichlich Wasser zur Milch zu geben und zum Kochen irdene Gefässe, wie sie leicht von den Eingeborenen zu erhalten sind, zu nehmen. In metallenen Töpfen klebt der koagulirende Kautschuk sofort an den Seiten und am Grunde des Topfes an, es bilden sich dadurch braune angebrannte Stellen, die sehr schnell oxydiren. Ist die abgekochte Masse genügend in Kautschuk und Wasser gesondert, so wirft man die koagulirten Theile in ein Gefäss mit kaltem Wasser, presst den Kautschuk nach dem Abkühlen und zieht ihn in möglichst wurstähnliche Stücke, wodurch das Wasser am besten entfernt wird. Die Kautschukwürste zerschneidet man in kleine Stücke und trocknet sie gut aus. Beim Trocknen sollte man das directe Sonnenlicht möglichst vermeiden, da auch dadurch Oxydation einzutreten scheint. 2. Kochen der Milch nach Zusatz von Wasser und Säuren. Zu diesem Zwecke wurden Bossangasaft und andere Säuren versucht. Das nach dieser Methode erhaltene Product unterschied sich wenig von dem, welches ohne Säurezusatz nach 1 bereitet worden war. Wo viel Bossanga vorhanden ist, kann der Zusatz des Saftes empfohlen werden. Interessant ist das Verhalten von Kickxia- und Landolphiamilch. Erstere bleibt selbst bei Zusatz von Essigsäure unverändert, bis sie erwärmt wird, während Landolphiamilch sofort koagulirt. 3. Centrifugiren. Die Kickxiamilch lässt sich leicht centrifugiren. Dieses Verfahren dürfte aber zuviel Arbeitskräfte erfordern, auch enthält die zurückbleibende Flüssigkeit noch zu viel Kautschuk (10 %) und müsste daher doch noch gekocht werden. 4. Die Räuchermethode. Verf. räucherte die Milch in derselben Weise, wie es in Para Brauch ist, an einem hölzernen Spatel, allerdings über gewöhnlichem Holzfeuer, da Palmnüsse oder Palmkerne nicht zu erhalten waren. Die Koagulation ging äusserst langsam von statten. 5. Abstehen der Milch. Die Milch wurde in ein trichterförmiges Gefäss gegeben und einige Tage stehen gelassen. Zunächst bildete sich oben eine dünne Kautschukhaut, welche reichlich Harz zu enthalten schien. Mit Hilfe eines am Boden des Gefässes befindlichen Hahnes wurde das Wasser, welches sich langsam von den Kautschukkügelchen abschied, getrennt. Nach 10 Tagen wurde eine dicke, flockige Kautschukmasse erhalten, die sich zu gutem Kautschuk zusammenpressen liess. Da bei dieser Methode ohne grossen Arbeits-

1) Tropenpflanzer 1900, 109.

aufwand ein ziemlich gutes Product, das sich vielleicht noch durch Säurezusatz verbessern lässt, dargestellt werden konnte, ist es nicht unmöglich, dass sich neben der Kochmethode auch diese Bereitungsweise einbürgern wird.

Englische Consularberichte constatiren bezüglich der *Kautschukgewinnung in Südamerika,* dass der sog. Manicoba Gummibaum, *Manihot Glaziovei,* auf verschiedenen Landgütern im Staate Rio Janeiro angebaut und das Resultat der Anpflanzung mit grossem Interesse erwartet wird. In Ceará ist der Erfolg ausserordentlich günstig, ob aber der Boden und die klimatischen Verhältnisse von Rio Janeiro in gleichem Maasse für die Entwicklung günstig sind, bleibt abzuwarten, da die Bäume erst vom dritten oder vierten Jahre an zur Kautschukgewinnung tauglich sind. Die Cultur soll sehr einfach sein und wenig kosten, da eine Person zur Pflege von 4000 Gummibäumen ausreicht. Sie werden in 2—$2^1/_2$ m Zwischenräumen gepflanzt. Am Ende des dritten Jahres soll jeder Baum 50 g oder eine Plantage von 4000 Bäumen 200 kg, am Ende des vierten 400, des fünften 600 und vom sechsten bis zum fünfzigsten Jahre 1000 bis 1400 kg Kautschuk liefern. Das Land braucht vom vierten Jahre an nur einmal im Jahre gereinigt zu werden. In Bezug auf *Hevea brasiliensis* wird die Bemerkung gemacht, dass der Milchsaft für die Ernährung der Pflanze ohne Bedeutung sei und bei der gebräuchlichen Methode der Extraction Absterben der Bäume nicht erfolge. Allerdings gebe es viele erschöpfte Bäume, die keinen Milchsaft mehr geben, aber keine infolge übermässigen Abzapfens abgestorbene. Uebrigens besteht der flüssige Theil des Milchsaftes hauptsächlich aus Wasser, das sehr geringe Mengen Eiweissstoffe, organische Säuren und Phosphate in Lösung hält. Die einzige praktische Methode zur Kautschukgewinnung ist die der Verdunstung des Wassers. Es kommt darauf an, so wenig Wasser wie möglich in dem Kautschuk zu belassen, um diesen am Faulen zu verhindern. Im Districte Amazonas geschieht die Verdunstung mittelst eines auf dem Erdboden angezündeten Feuers, über welchem man einen speziell construirten trichterförmigen Schornstein anbringt. Die Nüsse der Urucuripalme, Attalea excelsa, dienen manchmal zur Feuerung, weil ihr Essigsäure und Kreosot enthaltender Rauch zur Conservirung des Kautschuks besonders nützlich sein soll. Der Kautschuk wird manchmal von den Sammlern mit dem Latex von *Mimusops alata,* sogen. *Macaranduba,* häufiger noch mit dem Milchsafte eines Baumes, der den Namen Amupá führt, vermengt. Der Zusatz beider verringert die Qualität des Kautschuks wesentlich.

Der Milchsaft und seine Leistungen; von John Parkin[2]). Die Mittheilungen des Verf.'s enthalten eine grosse Anzahl Einzelheiten, die nicht nur für die Praxis der Kautschukgewinnung,

1) Pharm. Ztg. 1900, S. 813.
2) Annales of botany 1900, 193.

sondern auch für die Auffassung der physiologischen Rolle des Milchsaftes von Bedeutung sind. Es sei hier auf das ausführliche Referat in der Apotheker-Zeitung[1]) verwiesen.

Gewinnung von Kautschuk und Guttapercha aus abgestorbenen Pflanzen. Um aus abgestorbenen Bäumen den darin vorhandenen Kautschuk zu gewinnen, wird die etwa 5 % Kautschuk enthaltende Rinde mit einer passenden Säure behandelt, welche Holz zersetzt, Kautschuk aber nicht angreift. Am geeignetsten für diesen Zweck hat sich Schwefelsäure von 45—50° Bé. erwiesen. Die zersetzte Masse wird mehrere Male gewaschen und alsdann durch eine Walzenpresse hindurchgeführt, während ein ununterbrochener Regen heissen Wassers auf die Walzencylinder niederfällt. Dadurch soll erreicht werden, dass die zersetzten leichteren Holztheile durch Wasser weggespült werden. D. R.-P. 109457. J. G. Deiss. Salon, B. d. Rhône[2]).

Ueber ein neues Verfahren zur Extraction des in den Rinden verschiedener Pflanzen, besonders in denjenigen von Landolfia-Arten enthaltenen Kautschuks; von A. Arnaud und A. Verneuil[3]). Das von den Verfassern ausgearbeitete Verfahren ist ein rein mechanisches. Die trocknen Rinden werden im Mörser oder in der Mühle zerkleinert und darauf gesiebt, wodurch 40 bis 50 % der Rinde als feines Pulver, welches keine Spur Kautschuk enthält, entfernt werden. Der Rückstand, der sich z. Th. zusammengeballt hat, wird in heisses Wasser gelegt und lange Zeit mit demselben verrieben, wodurch eine dicke, lockere Paste entsteht, die schliesslich unter heissem Wasser durch ein Sieb gedrückt wird. Das auf dem Sieb zurückgebliebene Magma wird von neuem zerrieben, wobei in der Masse weisse, wurmförmige Fäden von Kautschuk erscheinen. Diese vereinigen sich, wenn das Magma lange genug geschlagen wird, nach und nach zu einer schwammigen Masse, welche das gesammte Kautschuk enthält. Um den Rest der anhaftenden Rindenstückchen zu entfernen, wirft man das Ganze in siedendes Wasser; der leichtere Kautschuk kommt an die Oberfläche und kann leicht gesammelt werden. Durch längeres Klopfen verwandelt man es in Platten oder netzartige Gewebe von fast reinem Kautschuk. Die Stammrinde der Landolfia gab, auf diese Weise behandelt, 8 bis 9, die Wurzelrinde 14 bis 15 und mehr Procent Kautschuk. — Bei Benutzung von Lösungsmitteln erhält man keine grössere Ausbeute und bekommt ausserdem Harze und Fette in die Lösung hinein.

Untersuchungen von *Blätterkautschuk,* welche im December 1899 und Januar 1900 von Axel Preyer[4]) in Ceylon ausgeführt wurden, haben zu folgenden Ergebnissen geführt: Der aus der Schnittfläche abgetrennter Blätter von Kautschukpflanzen ausfliessende Saft enthält die typischen Milchkörperchen, jedoch in geringerer Anzahl als der Stammsaft. Aus den Blattsäften liessen

---

1) Apoth.-Ztg. 1900, 674. 2) Chem.-Ztg. 1900, S. 445.
3) Compt. rend. 130, 259—61. 4) Tropenpflanzer 1900, S. 230.

sich durch Trocknen, Erwärmen, Chemikalien, leichter schon durch einfaches Stehenlassen feste Körper abscheiden, deren Eigenschaften je nach der Abstammung der untersuchten Blätter verschieden waren. Die Blattsäfte scheiden beim einfachen Stehenlassen sehr viel schneller feste Substanzen ab als die Stammsäfte, also müssen in den Blattsäften koagulirende Stoffe (Pflanzensäuren?) vorhanden sein. Der durch Streichen mit den Fingern aus 500 Blättern einer 22jährigen Hevea brasiliensis gewonnene Saft ergab beim Koaguliren mit Citronensäure 0,325 g brauchbaren Kautschuk. Der in gleicher Weise aus 500 Blättern einer 1½jährigen Pflanze derselben Art erhaltene Saft lieferte 0,27 g brauchbaren Kautschuk. Die Ausbeute ist demnach viel zu gering, um die Gewinnung von Kautschuk aus den Blättern als praktisch durchführbar erscheinen zu lassen, denn 10000 1½jähriger Hevea-Pflanzen (= 1 Hektar) würden nur 27 kg brauchbaren Kautschuk liefern.

Ueber Verarbeitung des Kautschuks. Als Zusätze zu Kautschuk dienen nach einem von W. Pahl[1]) gehaltenen Vortrage 1. anorganische Substanzen. Als Farbstoffe: Zinkoxyd zum Weissfärben, Schwefelantimon zum Rothfärben, Nigramin, ein vollständig durchgebrannter Russ, zum Schwarzfärben. Als Streckmittel dient Schlemmkreide, als Beschwerungsmittel Schwerspath; 2. organische Substanzen. Harze, Oele, die sogenannten Factis (mit Schwefel behandelte Oele), sowie einige Pflanzenharze als Streckmittel. Eine grosse Bedeutung hat ferner als Zusatz in letzter Zeit die Anwendung des Altgummis gewonnen. Dasselbe wird auf Walzen zu Pulver gemahlen und in dieser Form ebenfalls als Streckmittel zugeführt. Der Werth desselben schwankt zwischen 0,40 bis 2 Mark pro Kilo. Als ein grosser Erfolg für die Kautschukindustrie ist es zu bezeichnen, dass es gelungen ist, die Körper herauszufinden, welche demselben zugesetzt, besonders gute Eigenschaften verleihen; so verleiht der Zusatz von Zinkoxyd demselben eine bedeutende Festigkeit, während die Ausdehnungsfähigkeit dadurch vermindert wird, sodass der Zusatz von Zinkoxyd für gewisse Industriezweige unerlässlich ist. Für Isolationen übt der Zusatz von Paraffin wie von Oelsurrogaten einen sehr günstigen Einfluss. Ueber den chemischen Process des Vulcanisirens äussert sich Pahl in der Weise, dass er nicht der Ansicht ist, der Schwefel werde chemisch zu Kautschuk zuaddirt, er ist vielmehr der Ansicht, dass der bei 135° C. geschmolzene Schwefel dem Kautschuk C_8H_{16} einige Wasserstoffatome entzieht und als H_2S entweicht oder sogar, wie er durch Versuche unter Zusatz von Kalk feststellen konnte, zurückgehalten wird. Unterstützt wird Verfasser dadurch, dass auch durch Jod und Brom eine Vulcanisation herbeigeführt werden kann, und dass er besonders den Schwefelwasserstoff bei einer Warmvulcanisation in Oelbädern deutlich nachweisen konnte. Da bei einer chemischen Analyse von 10 %

1) Pharm. Centralh. 1900, S. 403.

zugesetztem Schwefel nur 8 % wiedergefunden wurden, so glaubt derselbe, dass 2 % als Schwefelwasserstoff entweichen. Bezüglich der chemischen Analyse ist Pahl der Ansicht, dass die Feststellung der Bestandtheile des Kautschuks lediglich für den Fabrikanten Werth hat, wenn er eine gleichartige Zusammensetzung herstellen soll. Bezüglich seiner Werthschätzung soll man sich auf seine physikalischen Eigenschaften beschränken, ob derselbe seinem Verwendungszweck entspricht. Die chemische Analyse sei bei der Werthschätzung in jeder Beziehung zu verwerfen. In Hinsicht auf die weitere Verbreitung der unermesslich zahlreichen Bäume, Sträucher und Lianen, welche den Kautschuk in der ganzen Welt, vor allem aber in den Urwäldern Brasiliens und Afrikas liefern, dürfte ein Hinweis nicht uninteressant sein, dass derselbe bekanntlich auch in bei uns weit verbreiteten Pflanzen, wie im Milchsaft des Löwenzahns und des Kopfsalats und vielen anderen Milchsaft führenden Pflanzen, wenn auch allerdings in geringen Mengen vorkommt. In den letzten Jahren hat man zur Kautschukgewinnung Plantagenbau betrieben, wobei derselbe allerdings als Nebenproduct angesehen wird. Die Cultur der Cacaostauden verlangt, dass dieselben von grossen Bäumen überschattet werden, hierzu eignen sich vorzüglich Kautschukbäume. Derartige Anpflanzungen haben sich vorzüglich bewährt auf Ceylon und Sumatra. In letzter Zeit werden auch in unseren Colonien in Afrika diesbezügliche Versuche angestellt.

Ueber den Stickstoffgehalt in Gummiharzen; von K. Kandelaki[1]). Verf. hat qualitativ die Anwesenheit von Stickstoff in folgenden Gummiharzen feststellen können: Ammoniacum, Asa foetida, Gutti, Myrrha, Olibanum; ferner in den Milchsäften und ausgekochten oder extrahirten Gummiharzen: Opoponax, Elaterium, Euphorbium, Eucalyptum, Podophyllum, Lactucarium gallicum, russicum, germanicum, anglicum. Keinen Stickstoff fand er in Galbanum, Eucalyptum resiniferum und Orlean; bei den letzteren beiden nur in sehr geringen Mengen. Quantitativ wurde der Stickstoff nach Will-Varrentrapp in folgenden Gummiharzen bestimmt:

	Ammoniacum	Myrrha	Gutti	Asa foetida	Olibanum
I.	1,05	2,94	1,03	1,79	2,98 %.
II.	1,58	2,78	1,13	1,87	2,325 %.

Welcher Natur die Stickstoffkörper sind, soll später untersucht werden.

Die Werthbestimmung der Harze im Lichte der neueren Chemie und des Deutschen Arzneibuches IV; von Carl Dieterich[2]). Die grossen Hoffnungen, welche Verf. vor Jahren auf die neuere Chemie der Harze zu Gunsten der Harzanalyse setzte, haben sich bis heute vorläufig nur zum geringen Theil erfüllt. Ohne den hohen Werth der rein chemischen Forschung irgendwie

1) Farmaz. Journ. 1900, S. 273; d. Chem. Rep. 1900, S. 169.
2) Ztschr. f. angew. Chemie 1900, S. 1079.

zu verkennen, glaubt Verf. aber doch, dass die reine Chemie einerseits und ihr gegenüber die Analyse (Werthbestimmung) andererseits jede für sich so verschiedene Zwecke verfolgt, so ganz abweichenden Zielen zustrebt, dass sich vorläufig noch die in der Technik fussende Werthbestimmung ebenso ihren eigenen experimentellen empirischen Weg wird suchen müssen, wie die für die Praxis vorläufig noch längst nicht verwerthbare reine Chemie der Harze. Gewiss werden wir noch Jahrzehnte brauchen, bis wir nur einigermaassen wissen, nicht wie die Harzkörper beschaffen sind, sondern welches gerade für die Technik die werthvollen Stoffe sind, die in ihnen enthalten sind. Dies wird aber eine Aufgabe sein, welche mehr der Praxis und täglichen Erfahrung, als der rein theoretischen Forschung vorbehalten bleiben wird. Sind wir aber erst einmal so weit, so darf man wohl sagen, dass es dann unter Benutzung der Errungenschaften der reinen Chemie unter Hinzuziehung der Kenntnisse über die chemischen Einzelbestandtheile der Harze nicht allzuschwer sein wird, rationelle Werthbestimmungen auszuarbeiten. Den Ausführungen Hartwichs in der Besprechung über die Harzproducte des D. A.-B. IV schliesst sich Verf. an. Das Einzige, was dem Verf. der Verbesserung werth erscheint, ist die Art und Weise, wie beispielsweise bei dem Copaiva- und Tolubalsam die Säure- und Verseifungszahlen bestimmt werden. Man darf keinesfalls, wie es nach dem Arzneibuch geschehen soll, nach der Neutralisation = Bestimmung der Säurezahl, nun noch eine weitere Menge Alkali hinzufügen und so verseifen, sondern muss Säurezahlbestimmung und Verseifungszahlbestimmung in 2 getrennten Versuchen ausführen. Die Bestimmung der Säurezahl beim Copaiva- und Tolubalsam ist durch den sehr ungenauen Umschlag schon so unsicher, dass man schon auf eine ungenaue Säurezahl resp. eine durchaus nicht genaue neutrale Flüssigkeit einen zweiten Fehler aufbaut und die so erhaltene zweite Zahl noch unsicherer gestaltet, als die zuerst erhaltene. Es ist dieses also in principieller Beziehung ein entschiedener Missstand, welcher der Abhülfe bedarf. Es ist bereits von anderer Seite hervorgehoben worden, dass die Anforderungen des D. A.-B. IV zum Theil strenger geworden sind, als früher. Verf. hält dies durchaus für keinen Fehler, denn mit dem Moment, wo die Anforderungen strenger werden, werden sich allerdings Stimmen dagegen erheben, es wird aber eine kurze Zeit dauern, um auch die Handelsproducte den strengeren Anforderungen anzupassen und eine mustergültige Waare zu schaffen. Alles in allem ist unser neues Arzneibuch nicht nur ein Arzneibuch im wahren Sinne geworden, sondern ein wissenschaftliches Werk, auf das jeder Deutsche mit Stolz blicken kann, und welches auch die selbständigen und unabhängigen neueren Forschungen der Harzanalyse durch die entsprechende Aufnahme von Methoden und Grenzwerthen „quantitativ“ gewürdigt hat.

Peacock[1]) hat aus dem Nachlasse von Henry Trimble weitere Mittheilungen über die von Letzterem ausgeführten Ermittelungen des *Tanningehalts von Gewächsen aus verschiedenen Pflanzenfamilien* gemacht, welche zugleich mit den Bestimmungen des Wasser- und Aschengehaltes in nachstehender Tabelle zusammengestellt sind.

	Feuchtigkeit	Asche	Gerbsäure
		in absolut trocknem Material	
1. Castanea pumila			
a) Wurzelrinde	7,57	5,91	17,18
b) Stammrinde	7,03	4,79	6,36
2. Fagus ferruginea (von Haddonfield, N. J.)	29,38	—	2,44
3. Carpinus americana	10,14	10,43	3,67
4. Alnus serrulata	15,88	6,49	6,05
5. A. rubra (aus Oregon)	7,66	5,31	9,84
6. Quercus Prinus			
a) Innenrinde	14,83	1,63	11,12
b) Aussenrinde	14,14	1,41	7,16
c) ganze Rinde	15,05	1,65	10,59
7. Quercus arizonica (aus Arizona)	7,77	20,65	5,88
8. Qu. oblongifolia (aus Arizona)	8,97	19,17	8,39
9. Qu. macrocarpa (v. Springfield, O.)	10,19	8,53	13,65
10. Qu. Garryana (aus Oregon)	4,91	11,65	6,16
11. Qu. virens (aus Alabama)	9,96	6,58	3,55
12. Eicheln von Qu. reticulata (Arizona)			
a) Pericarp	5,81	2,60	3,08
b) Kern	6,80	4,04	4,20
13. Jatropha cardiophylla (Arizona)	7,12	4,95	5,27
14. Rhizophora conjugata (Akit)	6,71	9,58	17,90
15. Bruguiera caryophylloïdes (Busing)	6,59	9,55	8,96
16. B. parviflora (Lengadi)	7,68	7,37	7,98
17. Lumnitzera coccinea (Supsup)	9,01	7,53	11,75
18. Rhizoph. mucronata (Belukop)	7,00	8,80	19,57
19. Ceriops Candolleana (Tengah)	7,22	10,21	24,19
20. Bruguiera Rheedii (Tumu)	8,11	7,24	19,37
21. Carapa moluccana (Nirch)	9,29	10,23	27,56
22. Potentilla norvegica			
a) Wurzel	9,55	6,30	2,22
b) Stamm	10,75	4,31	0,45
c) Blätter und Blumenköpfe	17,20	9,96	4,13
23. P. canadensis (Blätter)	72,13	9,90	13,34

Interessant sind in dieser Tabelle besonders die hohen Gerbsäurezahlen, welche in verschiedenen Repräsentanten der Familie der Rhizophoreen, namentlich in Ceriops Candolleana, Rhizophora mucronata und conjugata und in Bruguiera Rhedii vor-

1) Amer. Journ. Pharm. 1900, Sept., S. 429.

handen sind, welche aber alle durch die Meliacee Carapa moluccana übertroffen werden. Merkwürdiger Weise wird letztere in Ostindien, woher das von Trimble untersuchte Material stammt, nicht, wie die als Mangrovebäume bezeichneten Rhizophoreen zum Gerben, sondern ausschliesslich bei Dysenterie gebraucht. Unter den Mangroven gilt Ceriops für das beste Material zum Gerben, mit welcher Anschauung sich auch das Ergebniss der Analyse deckt. Hervorzuheben ist ferner, dass die Asche von Quercus Garryana fast ausschliesslich aus Calciumphosphat besteht. Jatropha cardiophylla ist ein im südlichen Arizona und in Sonora sehr verbreiteter Strauch, der dort am häufigsten zum Gerben dient und ausserordentlich schönes Leder liefern soll. Man nennt ihn Drachenblut (Sangre de drago) wegen der schön rothen Farbe des Stammes und der Wurzel.

II. Specieller Theil.

Abietaceae.

Ueber den Harzbalsam von Abies pectinata (Strassburger Terpentin). Eingehende Untersuchungen von A. Tschirch und G. Weigel[1]) ergaben, dass Strassburger Terpentin enthält: a) Freie Harzsäuren, von denen die eine krystallinisch, die übrigen amorph sind. Die durch Ammoniumcarbonat isolirte Abietinsäure, $C_{13}H_{20}O_2$, konnte nicht krystallisirt erhalten werden. Der kleinere Theil der durch Natriumcarbonat isolirten Harzsäure — Abietolsäure — ist krystallinisch, besitzt die Formel: $C_{20}H_{28}O_2$ und gleicht vielfach den krystallisirenden Produkten anderer Coniferenharze, vor Allem der Laricinolsäure. Der Hauptbestandtheil der an Natriumcarbonat gehenden Säure ist amorph und lässt sich durch Behandeln mit Bleiacetat in alkoholischer Lösung in zwei isomere Säuren, α- und β-Abietinolsäure, trennen, die sich nur durch ihr Verhalten gegen Blei von einander unterscheiden. Beide haben die gleiche Zusammensetzung: $C_{19}H_{30}O_2$. Die amorphen Säuren stimmen in ihren Eigenschaften vielfach mit der krystallisirenden überein. b) Einen Harzkörper, der als Resen zu bezeichnen ist. Das Abietoresen entspricht der Formel: $C_{19}H_{30}O$. c) Aetherisches Oel, das vom Harzkörper durch Wasserdampf völlig zu trennen ist, einen angenehmen aromatischen Geruch besitzt und sich dadurch vor anderen Terpentinölen auszeichnet. Der Balsam enthält ferner noch Spuren Bernsteinsäure, etwas Bitterstoff und Farbstoff, ausserdem sehr wenig verunreinigende Substanz und Wasser. Nicht allein in seiner Zusammensetzung, sondern auch in seinem sonstigen Verhalten ähnelt der Terpenthin der Weisstanne dem der Lärche. So ist er ebenfalls esterfrei und liegt der Grund für Säure- und Verseifungszahl wie dort in dem eigen-

1) Arch. d. Pharm. 1900, 426.

thümlichen Verhalten der Säure gegen Kali. Auch geben die aus dem Balsam isolirten reinen Harzkörper die gleichen charakteristischen Färbungen bei Anstellung der Cholesterinreactionen.

Bestandtheile des Lärchenterpenthins. Nach den neuesten Untersuchungen von A. Tschirch und G. Weigel [1]) enthält der Lärchenterpenthin folgende Körper: a) Freie Harzsäuren, von denen die eine, den kleineren Antheil bildend, krystallinischer, die Hauptmenge aber amorpher Natur ist. Erstere, die Laricinolsäure: $C_{20}H_{30}O_2$ verhält sich gegen Basen wie eine einbasische Säure, bindet aber beim sogen. „Verseifen" noch ein zweites Atom Kalium und ähnelt in vieler Beziehung der in anderen Coniferenharzen aufgefundenen Abietinsäure und Pimarsäure. Die amorphe Harzsäure lässt sich durch Behandeln mit Blei in zwei isomere Säuren, α- und β-Larinolsäure, trennen. Beide Säuren erscheinen mit einander als sehr nahe verwandt und charakterisiren sich nur durch ihr verschiedenes Verhalten gegen Blei. Sie besitzen die gemeinsame Formel: $C_{18}H_{26}O_2$ und zeigen mit der krystallinischen Säure mannigfache Uebereinstimmung. b) Einen resenartigen Körper, welcher sich gegen Kali völlig indifferent verhält, aber bis jetzt noch nicht rein erhalten werden konnte. c) Aetherisches Oel, dessen Hauptbestandtheil leicht flüchtig, der übrige Theil aber schwer flüchtig ist; letzterer wird vielleicht aus hochsiedenden Polyterpenen gebildet. Ferner enthält der Terpenthin noch wenig Bernsteinsäure, Bitterstoff, Farbstoff und geringe Mengen verunreinigender Substanzen neben etwas Wasser. Die isolirten Harzsäuren lassen durch verschiedene charakteristische und sehr ähnliche Farbenreactionen Beziehungen zu den Cholesterinen (Oxychinoterpenen) erkennen.

Einen Vergleich von Tannenbalsam und Canadabalsam gab Tischtschenko [2]). Es folgt daraus, dass Tannen- und Canadabalsam einander sehr gleichen, dass auch die daraus hergestellten Producte gleiche Eigenschaften haben, bis auf die Polarisation, und dass Canadabalsam in allen Fällen durch Tannenbalsam ersetzt werden kann.

Acanthaceae.

Herba et Fructus Blepharis capensis, von Blepharis capensis Pers., einer in Südafrika heimischen Acanthacee, finden Anwendung gegen die Bisse giftiger Schlangen, der Tarantel, gegen Blutvergiftung nach dem Genusse des Fleisches milzbrandkranker Thiere, sowie gegen Zahnschmerzen. Die gepulverte Droge wird mit Wasser zum Brei angerührt, auf die Bisswunden gelegt und zugleich eine geringe Menge als Abkochung innerlich gegeben. Das Mittel soll sehr giftig sein [3]).

1) Arch. d. Pharm. 1900, 409.
2) Chem.-Ztg. 1900, Rep. 152.
3) E. Merck, Bericht über das Jahr 1899.

Amygdalaceae.

A. B. Stevens[1]) hat in der *Rinde von Prunus serotina* den Gehalt an Cyanwasserstoff bestimmt. Die Rinde wurde dem Stamme, sowie älteren und jüngeren Zweigen und zu verschiedenen Jahreszeiten entnommen. Es wurden Mengen von 0,0027 bis 0,128 % HCN gefunden. Die Rinde soll in luftdichten Gefässen aufbewahrt werden. Zur Herstellung galenischer Präparate soll nur frische, ganze Rinde Verwendung finden.

Auch über den Sitz des die *Blausäure liefernden Glykosids in Prunus virginiana* lagen Untersuchungen von A. W. Stevens[2]) vor. Danach ist es fast ausschliesslich in der Innenschicht der Rinde vorhanden; die Mittelschicht enthält es nur in geringer Menge, die Aussenschicht gar nicht. Da die grüne Schicht der Rinde an der Nordseite des Baumes am reichlichsten ist, enthält die Rinde der Nordseite auch mehr Glykosid als die der Südseite.

Ueber *Mandeln und Mandelöl* lag eine interessante Studie von Allen und Brewis[3]) vor. Es ist ja bekannt, dass das Mandelöl ganz überwiegend aus bitteren Mandeln hergestellt wird, weil man aus den süssen ein Product von derselben Billigkeit nicht herstellen kann. Man kann aber bei manchen Mandelsorten im Zweifel sein, ob man sie als süsse oder bittere bezeichnen soll. Das gilt besonders von den marokkanischen, oder wie sie gewöhnlich heissen, berberischen, die oft ebenso viel süsse als bittere Mandeln enthalten, namentlich die aus dem Hafen von Mogador exportirten, während die aus den nördlicheren Häfen von Mazagan, Saffi und Rhabat zwar weniger, aber immerhin noch erhebliche Quantitäten süsser Mandeln beigemengt enthalten. Sicilische Mandeln sind nicht allein grösser, sondern auch weit besser in die zwei Sorten geschieden. Zwischen marokkanischen und sicilischen stehen die der Kanarischen Inseln in der Mitte; französische, spanische und persische sind den sicilianischen ziemlich gleich. In Bezug auf das daraus zu gewinnende Oel ist kein grosser Unterschied, ob es aus bitteren oder süssen Mandeln bereitet wird; das specifische Gewicht, die Verseifungs- und Jodzahl zeigen keine erheblichen Differenzen, wie die folgende Zusammenstellung lehrt:

No.		Spec. Gew.	Verseifungszahl	Jodzahl
1	Mazagan bittere M. .	0,9188	191,5	101,26
2	Berberische	0,9178	192,4	98,22
3	desgl.	—	—	99,14
4	Sicilische bittere . .	0,9188	—	95,94
5	Kanarische	0,9188	—	98,33
6	Valencia, süsse . . .	0,9185	—	95,8
7	Persische bittere . .	0,9177	190,8	98,86
8	desgl. . .	—	—	96,8
9	Französische	0,9191	—	97,5

1) Pharm. Review 1899, S. 445. 2) Amer. Journ. Pharm. 1900, S. 301. 3) Pharm. Journ. Juli 28., 1900, S. 87.

Dass grade in der neuesten Zeit das Mandelöl des Handels vielfach Verfälschungen unterliegt, ist über jeden Zweifel erhaben. Von sieben als „foreign“ bezeichneten Arten aus diversen englischen Oelen konnte nur eines als rein bezeichnet werden; das spezifische Gewicht und die Jodzahl waren ganz bedeutend höher, ersteres schwankte zwischen 0,9221 und 0,9231, letztere zwischen 120,7 und 127,1 und können daher nicht durch Verfälschung mit dem Pfirsich- und Aprikosenkernöl dargestellt sein, da diese im specifischen Gewicht und hinsichtlich der Jodzahl (Aprikosenkernöl 100,7, Pfirsichkernöl 95,15) nicht erheblich abweichen. Salpetersäure erzeugte in den sechs Falsificaten weder grünlichgelbe (echtes Mandelöl), noch dunkelfleischrothe (Pfirsich- und Aprikosenkernöl), sondern braune Färbung. Allen und Brewis vermuthen, dass namentlich Baumwollsamenöl, Sesam-, Mohn-, Oliven- und Erdnussöl zur Verfälschung des Mandelöles dienen.

Apocynaceae.

Eine sehr interessante, in ihren Resultaten allerdings den Erwartungen des Verfassers nicht entsprechende Arbeit über *Strophanthussamen* ist von Perrédès [1]) publicirt worden. Der Verfasser ist von der Absicht ausgegangen, in dem anatomischen Bau der verschiedenen Samen, die als Kombésamen im Handel sind, charakteristische Eigenthümlichkeiten aufzufinden, die es ermöglichten, die einzelnen zu unterscheiden und insbesondere die echten Kombésamen mit Sicherheit zu diagnosticiren. Zu diesem Zwecke unternahm er die Untersuchung der Samen aus einer Balgkapsel, welche von Holmes als bestimmt echt bezeichnet wurde, weil das Albumen und die Kotyledonen der darin enthaltenen Samen sämmtlich von concentrirter Schwefelsäure roth gefärbt wurden, während die Samen von zwei anderen, anderswoher stammenden Follikeln Grünfärbung zeigten. Die höchst eingehenden Studien von Perrèdès führten aber zu dem Endresultat, dass die Samen aus dieser vermeintlich echten Strophanthusschote bei mikroskopischen Untersuchungen alle jene Differenzen und selbst noch bedeutendere Verschiedenheiten zeigten, die man zur Unterscheidung echter und unechter Kombésamen aufgestellt hat, und dass die Unterscheidungsmerkmale der differenten Strophanthussamen des Handels, wie sie von Blondel u. A. aufgestellt wurden, absolut unhaltbar sind, weil sie an Samen aus der nämlichen Schote wahrgenommen werden können. Die makroskopischen Untersuchungen der „authentischen“ Kombéschote haben folgende Resultate ergeben: Die eiförmigen oder fast eiförmigen, stets zugespitzten Samen haben sehr verschiedene Grösse (12,5—17,5 mm Länge, 3,5 bis 4,5 mm Breite und 1,2—2,3 mm Dicke). Die dickeren Samen sind gewöhnlich grade, die dünneren meist spiralig gewunden. Die Basis der Samen endet mit einem zugespitzten,

---

1) Pharm. Journ. 1900. S. 241 u. 265.

abgerundeten oder abgestutzten Flügel, der namentlich am Längsschnitte deutlich hervortritt. Auf der der Placentarfläche des Follikels zugekehrten, platten oder mässig konvexen Fläche findet sich eine Längsfirste, die von der Spitze ausgehend über die Hälfte oder zwei Dritttheile des Samens verläuft, mitunter in der Mitte verläuft, häufig aber zur Seite abweicht und einen weissen Fleck als Narbe des Nabelstranges bald an der Spitze, bald in der Mitte, bald zwischen beiden zeigt. Die Dorsalfläche der Samen ist in der Regel glatt oder wenig, mitunter durchweg convex. Die die Oberfläche des Samens bedeckenden Haare sind kurz, dicht angedrückt, silbergrau, gegen die Spitze gerichtet, in Längsreihen angeordnet, sehr steif und rigid (nicht seidenartig, wie sie gewöhnlich bezeichnet werden). Die Farbe der Samen wechselt nach der Stellung des Beobachters. Ist der Samen rechtwinklig zum einfallenden Lichte gestellt, sind sie silberglänzend mit einem Stiche ins Gebliche oder Graugrüne; von der Spitze aus gesehen, fehlt der Glanz und die Farbe erscheint grün oder blaugrün, wie sie an den von den Haaren entblössten Samen constant hervortritt. Im Wasser erweicht, lassen sich die Samen in die Samenhäute, das Albumen und den Embryo zerlegen, von denen der letztere mehr opak und in der Regel weit dicker als das etwas durchscheinende Eiweiss ist. Die Oberhaut zeigt wellenförmige Erhabenheiten und Vertiefungen; besonders im letzteren finden sich dichte Aggregate von Haaren, während an den Erhabenheiten solche in weit geringerer Menge vorhanden sind. Die Structur der Epidermiszellen zeigt grosse Verschiedenheiten, was um so mehr von Interresse ist, weil solche von den meisten früheren Forschern übersehen sind. Manche complicirte Formen, die bisher nur bei Strophanthussamen anderer Provenienz vorkamen, hat Perrédès auch in den echten Kombésamen angetroffen; selbst die von Hartwich aus glatten Samen von Lagos und Sambese beschriebenen balkenförmigen Verdickungen der Zellen fehlen nicht. Man kann diese Variationen um so weniger als etwas Specifisches für gewisse Strophanthussamen betrachten, als ein und derselbe Kombésamen sie neben einander darbieten kann. Im Allgemeinen besteht die Epidermis von oben gesehen entweder aus polygonalen, axial verlängerten oder fast isodiametrischen Zellen oder aus axial verlängerten Zellen mit gebogenen Wandungen, denen die gelbgestreiften Ringe der Seitenwandungen das Aussehen von Sklerenchymgewebe geben. Ein derartiges Schrumpfen der Aussenwandungen der Oberhautzellen, dass sie die inneren berühren, wie dies Blondel und Planchon hervorhoben, hat Perrédès nicht beobachtet. Ebenso hat er keine über 1 mm lange Haare beobachtet; die Länge der meisten betrug 0,5—0,8 mm. Die subepidermalen Schichten der Samenhäute zerfallen in drei Abtheilungen, einen inneren dünnen, schleimigen Streifen, ein mittleres pigmentirtes Band und unregelmässige äussere Zellaggregate; die letzteren finden sich nur unter dem First auf der Mitte der Ventralflächen und schliessen unterhalb der Insertion des Funiculus die Spiral-

gefässe der Raphe ein. Die Zellen aller drei Schichten haben sehr dünne Wandungen mit verdickten Ecken. Spiralgefässe finden sich nur an der angegebenen Stelle; milchsaftführendes Gewebe ist nirgends zu constatiren. Die Zellen des Albumen sind polygonal und dünnwandig, nur an den äusserten und innersten Schichten findet sich Verdickung der Wandungen. In dem aus zwei graden plan-convexen Kotyledonen bestehenden Embryo lassen sich milchsaft führende Röhren nachweisen; die Zellen enthalten Aleuronkörper und Oel in Menge, auch Stärke in sehr kleinen Körnern, besonders in den Mittelrippen der Kotyledonen. Der Inhalt der Zellen des Albumen verhält sich analog; hier kommt Stärkemehl reichlicher und in Körnern von mehr als 0,01 mm Grösse vor. Der Farbstoff der Samenhäute ist wahrscheinlich Chlorophyll. Calciumoxalat fehlt überall. Die Reaction der concentrirten Schwefelsäure tritt constant am Eiweiss hervor, variirt aber am Embryo; am Albumen tritt stets Grünfärbung hervor, am Embryo entweder Grün in diversen Nüancen, mitunter Grün mit rothen Flecken, mitunter Grün in dem einen und Roth in dem anderen Samenlappen, wie dies früher schon Planchon und Schlagdenhauffen beobachteten.

Ueber die chemische Untersuchung des Pfeilgiftes der Kamerun-Neger, „Enaeé“, berichtete H. Thoms[1]). Verf. konnte feststellen, dass der in den Strophantussamen, welche zur Bereitung dieses Giftes dienen, enthaltene krystallisirte Bestandtheil völlig identisch ist mit dem von Arnaud aus ‚Strophantus glaber‘ isolirten Giftstoff „Ouabaïn.“ Verf. schliesst daraus, dass die untersuchten Strophantussamen entweder von Strophantus glaber stammen, oder dass eine neue Strophantusart vorliegt. Die gleichzeitige botanische Untersuchung der Samen durch E Gilg[2]) ergab dagegen, dass dieselben von Strophantus gratus (Wall. et Hook.). Franch. stammten. Strophantus glaber ist nach Gilg keine botanisch beschriebene Art, sondern nur eine Bezeichnung für eine bestimmte im Handel der Gabunneger vorkommende Strophantusfrucht resp. die dazu gehörigen Samen.

Strophantinbestimmung in Strophantussamen. Zur Bestimmung des Strophantins im Semen Strophanti schlägt A. R. L. Dohme[3]) folgendes Verfahren vor: Man extrahirt eine bestimmte Menge Strophantussamen mit Alkohol, destillirt dann den Alkohol ab, nimmt den Rückstand mit Wasser auf und schüttelt zur Entfernung der Fettstoffe mit Chloroform aus. Die wässerige Flüssigkeit, welche das Strophantin enthält, wird mit Schwefelsäure angesäuert und auf dem Wasserbade eine Stunde lang erwärmt. Hierbei wird das Strophantin in Strophantidin und Zucker gespalten. Die trüb gewordene Flüssigkeit schüttelt man dann mit Chloroform aus, welches das Stropantidin aufnimmt, verdampft das Chloroform, trocknet den aus Strophantidin bestehenden Rückstand bei

1) Notizbl. d. Kgl. botan. Gart. u. Mus. Berlin 1900 No. 23; Apoth. Ztg. 1900 754. 2) ebenda. 3) Drug. Circ., durch Apoth. Ztg. 1900.

65° C. und bringt ihn zur Wägung. Durch Multiplication der gefundenen Menge Strophantidin mit 2,74 enthält man das Gewicht des in den angewandten Strophanthussamen enthaltenen Strophanthins.

Die Fromme'sche *Prüfungsmethode für Semen Strophanti* wurde etwas abgeändert, in der Hauptsache insofern, als nicht die Strophantussamen, sondern das daraus hergestellte Extract mittelst Petroläther entfettet wird. Die veränderte Fromme'schen Methode lautet folgendermaassen: „8,0 g möglischt fein gequetschter Strophantussamen werden mit 80,0 g absolutem Alkohol in einer 100 bis 125 g-Flasche 2 bis 3 Stunden unter öfterem Durchschütteln macerirt, dann filtrirt und von dem Filtrat 51,50 g (entspr. 5,0 g Sem. Strophanti) in einer Porzellanschaale von etwa 10 cm Durchmesser im Dampfbade vom Alkohol befreit. Zur Entfernung des fetten Oeles im Verdampfungsrückstande wird derselbe mit etwa 5 cc Petroläther übergossen, dieser durch ein glattes Filter von ca. 5 cm Durchmesser filtrirt und Schale und Filter mit Petroläther nachgespült. Es kommt hierbei nicht darauf an, ob noch etwas fettes Oel in der Schaale zurückgehalten wird; durch den Petroläther soll nur die Hauptmenge entfernt werden. Das auf dem Filter zurückgebliebene Unlösliche wird mit kleinen Mengen kochenden Wassers (5 bis 8 g) in der Schaale zurückgespült, diese zur Lösung des Restes Verdampfungsrückstand erwärmt und mit 3 Tropfen Bleiessig versetzt, gut umgeschwenkt und durch ein glattes 5 cm-Filter filtrirt, Schaale und Filter mit ca. 10 cc kochenden Wassers nach und nach ausgewaschen. Zur Entbleiung wird das Filtrat mit Schwefelwasserstoffwasser (4 bis 5 cc genügen in der Regel) geschüttelt, erhitzt und heiss in eine tarirte Porcellanschale filtrirt; Gefäss und Filter sind mit heissem Wasser gut nachzuwaschen. Die Lösung wird nun abgedampft und der Rückstand bis zur Gewichtsconstanz im Dampfbade erhitzt, darauf gewogen. Das erhaltene Gewicht mit 20 multiplicirt ergiebt den Gehalt an Roh-Strophantin in 100 g Sem. Strophanti (lufttrocken). Die Gehaltsbestimmungen ergaben im letzten Jahre für Strophantus Kombé 1,68 bis 2,23 pCt., für Str. hispidus 1,52 bis 3,80 pCt. Strophantin. Da Strophantus hispidus nach den Prüfungen der Firma Caesar & Loretz ziemliche Uebereinstimmung mit Str. Kombé, den das D. A.-B. IV als Stammpflanze angiebt, gezeigt hat, so sind dieselben der Ansicht, dass es gewiss nicht unangebracht gewesen sei, beide Sorten als officinelle Droge zuzulassen, weil dadurch ein Ausgleich der ganz unverhältnissmässig hohen Preise des Str. Kombé herbeigeführt worden wäre [1]).

Ueber die therapeutische Anwendung von Gelsemium sempervirens und das Gelseminin. Nach Untersuchungen von Barnes [2]) ist Gelsemium sempervirens ein bisher nicht genügend beachtetes Arzneimittel. Das aus der Wurzel der Pflanze gewonnene Alka-

1) Caesar. u. Loretz, Geschäftsbericht 1900, Sept.
2) Amer. Journ. of. Med. Sc.; Apoth. Ztg., 1900.

loïd, das Gelseminin, ist ein weisses, amorphes Pulver, welches in Wasser unlöslich ist, sich aber in Alkohol, Aether und Chloroform löst. Aus der Wurzel wird auch ein Fluidextract sowie eine Tinctur bereitet, Präparate, die eine bequeme Anwendungsweise gestatten. Das Gelseminin ist ein Mittel gegen Krampf, Nervenschmerzen, Malaria und wirkt schlafbringend und schweisstreibend. Es übt eine direkte Wirkung auf das Rückenmark aus und einen stark beruhigenden Einfluss auf das Nervensystem. Auch bei Rheumatismus leisten die Gelsemiumpräparate gute Dienste; auch ist deren Anwendung in Verbindung mit Bromnatrium bei Epilepsie, Hysterie und in Fällen von Muskelkrampf zu empfehlen.

Ueber eine neue essbare Knollenpflanze aus New Angledool in Neusüdwales hat R. T. Baker[1]) Mittheilungen gemacht. Es handelt sich um einen holzigen Klimmstrauch aus der Familie der Apocyneen, *Parsonia Paddisoni*, die enorme Massen von Knollen liefern zu können scheint, da eine Pflanze nach vierjähriger Zucht über einen Centner Knollen lieferte. In Neusüdwales nennt man die Knollen „wilde yams" (native yams) im Gegensatze zu den Yams der Südseeinseln, die von Dioscoreaarten stammen. Leider ist der Stickstoff und Kohlenstoffgehalt recht niedrig, dagegen der Wassergehalt (90,774 pCt.) ausserordentlich hoch.

Aurantiaceae.

Die künstliche Färbung von Orangen soll bekanntlich dadurch hervorgerufen werden, dass man den Früchten eine Lösung ungiftiger rother Anilinfarben oder Pflanzenfarben (Heidelbeer, Brombeer usw.) injizirt. In der Tagespresse ist vor derartig gefärbten sogen. Blutorangen auch schon vielfach gewarnt worden, jedoch mit Unrecht. Es hat sich nämlich nach weitgehenden Erkundigungen an den Haupthandelsplätzen und eigenen experimentellen Untersuchungen von Pum und Micko[2]) als zweifellos sicher erwiesen, dass eine Färbung des Fruchtfleiches der Orangen zum Zwecke der Täuschung ganz unmöglich ist und auch nirgends vorgenommen wird. Es ist den Verfassern auch auf keine Weise gelungen, das Fruchtfleisch der Orange so zu färben, dass eine Täuschung bezw. Verwechslung mit einer echten Blutorange möglich wäre. Die injicirte Farbstofflösung färbte nur die saftlosen, mit Luft erfüllten schwammigen Gewebe der Frucht, und da, wo das Fruchtfleisch mit derselben in directe Berührung kam, fand nur eine oberflächliche, nicht tiefer greifende Färbung des letzteren statt. Wenn schon der Versuch gemacht werden sollte, eine künstliche Färbung der Orangen vorzunehmen, so könnte nur die Fruchtschale durch Injection von Farbstofflösungen gefärbt werden, um der Orange äusserlich betrachtet eine rothe Färbung zu verleihen und damit den Anschein zu erwecken, dass dem Käufer

---

1) Proceed. Linn. Soc, N. S. W. 1899. S. 185. Pharm. Journ. Juni 2. S. 591. 2) Ztschr. f. Unters. d. Nahrungsm. 1900, No. 11.

eine Blutorange geboten werde, da die letzteren, wie bekannt, vielfach eine röthlich gefärbte Fruchtschale haben. Derartige Färbungsversuche sind aber bei einiger Aufmerksamkeit auch von einem Laien sofort zu erkennen.

Borragineae.

Giftig wirkende Borragineen-Alkaloïde hatten Drescher und Greimer[1]) bereits vor Jahren nachgewiesen. Ersterer hielt das Vorhandensein solcher Giftstoffe in Echium vulg. für sehr wahrscheinlich und Greimer fand solche mit Bestimmtheit in Echium vulg., Cynoglossum offic. und Anchusa offic. Nunmehr ist letzterer zu einem vorläufigen Abschluss seiner Arbeiten gelangt, deren Ergebnisse sich kurz dahin zusammenfassen lassen: In Cynoglossum offic., Anchusa offic. und Echium vulgare ist ein Alkaloïd Cynoglossin enthalten, dessen Hydrochlorat krystallinisch ist und mit Sublimat und Platinchlorid krystallinische Doppelverbindungen eingeht, die auch zu seiner Reindarstellung benutzt worden sind. Die Wirkung des Cynoglossins ist eine curareartige, indem es die peripheren Nervenendigungen lähmt. — Symphytum offic. enthält ein Alkaloïd Symphyto-Cynoglossin, das in seinem chemischen Verhalten keine Verschiedenheit vom Cynoglossin erkennen liess, aber eine andere Wirkung besitzt, indem es das Centralnervensystem lähmt. — Neben Cynoglossin und Symphyto-Cynoglossin enthalten die genannten Pflanzen auch noch Cholin, das besonders reichlich in den getrockneten Wurzeln vorhanden zu sein scheint. Die vier untersuchten Borragineen enthalten ferner ein Glykosid, Consolidin, welches zugleich die Eigenschaften eines Alkaloïdes besitzt und mit Säuren behandelt in Glykose und Consolicin zerfällt. Die Wirkung des Consolidins ist eine das Centralnervensystem lähmende. Das Spaltungsproduct des Consolidins, das Consolicin, ebenfalls ein Alkaloïd, findet sich in den vier untersuchten Pflanzen auch präformirt. Seine Wirkung ist, vielleicht mit einziger Ausnahme des aus Anchusa offic. gewonnenen, eine das Centralnervensystem lähmende und etwa dreimal stärker, als die des Consolidins. Seine salzsaure Verbindung konnte ebenfalls in kristallinischer Form dargestellt werden.

Burseraceae.

Ueber Myrrha. Von Rud. Hauke[2]) Hauke hat im pharmacol.-pharmacognost. Institut der Universität Wien eine grössere Reihe von Versuchen ausgeführt, um eine schnelle Methode zur Untersuchung eine Myrrhe auf Echtheit und Reinheit auszuarbeiten. Nach ihm enthalten:

---

1) Archiv der Pharm. 1900, No. 7.
2) Ztschr. d. Allg. Oesterer. Ap.-V. 1900, S. 274, No. 10—12, d. Apoth.-Ztg. No. 34

	Herabol	Bisabol		Bdellium
Gummi.	56—67 %	40—42 %	wasserlösl.	27—34 %
		10—15 „	quellbar. Gi.	
Harz	etwa 30 „	etwa 30 „		25 „
In Petroläther Lösl.	4,5—7,2 „	11,7—12,2 „		— „
Asche	3,1—4,7 „	5,6—6,3 „		— „

Die Untersuchung der Droge gestaltet sich folgendermaassen: Etwa 2 g der grobgestossenen Droge werden mit 10 cc absolutem Alkohol in einem Reagensglanse unter zeitweiligem Erwärmen kräftig geschüttelt und dann filtrirt. a) Einige Tropfen dieses Auszuges werden im Uhrglase verdampft, der Rückstand mit koncentrirter Salpetersäure benetzt: Herabol und Bisabol: rothviolette Färbung, Bdellium: keine Färbung. b) Etwa 1 cc des Auszuges wird mit der gleichen Menge einer alkoholischen Bleizuckerlösung versetzt. Es entsteht: 1. sofort Trübung oder Fällung: α) Bisabol, β) Bdellium africanum; 2. erst nach einigen Minuten: Herabol; 3. erst nach einigen Stunden: Bdellium indicum. — 1 g der Droge wird mit der zehnfachen Menge Wassers unter mässigem Erwärmen mehrere Minuten lang kräftig geschüttelt, darauf filtrirt und 1 cc des Filtrats mit wässeriger Bleizuckerlösung versetzt, eine Fällung entsteht bei Herabol und Bisabol, keine Fällung bei Bdellium. — 10 g der zerstossenen Droge werden mit etwa 20 g leicht siedendem Petroläther unter öfterem Schütteln ½ Stunde in der Kälte stehen gelassen, hierauf filtrirt. Der Auszug ist farblos: Herabol und Bdellium, gelb: Bisabol. — Schüttelt man 1 cc des Petrolätherauszuges mit dem gleichen Volumen concentrirter Salzsäure, so färbt sich die Salzsäure purpuroth bei Herabol und Bisabol, nicht oder gelblich bei Bdellium. — Verdünnt man ½ ccm des Petrolätherauszuges mit 4 bis 5 ccm Petroläther, mischt 6 Tropfen dieser verdünnten Flüssigkeit mit 3 cc Eisessig und unterschichtet dann langsam 3 cc concentrirter Schwefelsäure, so entsteht: 1. keine Färbung: Bdellium. 2. zuerst Braunfärbung der Berührungsflächen beider Flüssigkeiten, welche Färbung nach oben hin an Intensität abnimmt, nach halbstündigem Stehen färbt sich die Eisessigschicht grünlich, nach längerem Stehen prachtvoll violett: Herabol (Herabol-Reaction); 3. die ganze Eisessigschicht ist rosa gefärbt, die Färbung wird allmählich intensiver und wird nach langem Stehen röthlichgelb; Bisabol, (Bisabol-Reaction). — Eine gute Herabol-Myrrhe giebt also: 1. deutliche Salpeter- und Salzsäure-Reaction, 2. einen farblosen Petrolätherauszug, der durch Alkohol nicht getrübt wird, 3. deutliche Herabol-Reaction; 4. in wässeriger Lösung mit Bleizucker sofort und in alkoholischer Lösung nach einigen Minuten Fällung. Treten alle Reactionen auf, ist aber der Auszug gelb gefärbt, so liegt ein Gemisch vor. Alte Myrrhe giebt die Salzsäure-Reaction gar nicht oder nur undeutlich. Ist die Droge aus hellen und dunklen Stücken zusammengesetzt, dann empfiehlt es sich, beide getrennt zu untersuchen.

Untersuchung der Tinctur: Identität: Einige Tropfen der Tinctur in einem Uhrglase auf dem Wasserbade verdampft, der Rückstand mit Salpetersäure benetzt, giebt eine schöne rothviolette Färbung. Reinheit: 10 g der Tinctur, verdampft und bei 100° getrocknet, geben mindestens 6, höchstens 8 % Rückstand. Wird dieser mit warmem Wasser ausgelaugt und die Flüssigkeit filtrirt, so darf das Filtrat durch Bleiessig nicht getrübt werden. Eine Trübung zeigt an, dass der zur Tinctur gebrauchte Alkohol nicht stark genug war. — 2 cc der Tinctur, mit gesättigter alkoholischer Bleizuckerlösung versetzt, werden nicht sofort getrübt (Bdellium und Bisabol.) — 10 g Tinctur werden bis fast zur Trockne im Wasserbade verdampft und der Rückstand mit Petroläther (3—4 cc) ausgezogen. Das Filtrat muss farblos sein, mit gleichen Theilen Salzsäure eine purpurrothe Färbung geben und die Herabol-Reaction deutlich zeigen. Bei Verwendung reiner Bisabol-Myrrhe tritt die Bisabol-Reaction auf, wurde eine Mischung von Herabol- und Bisabol-Myrrhe genommen, dann treten Missfärbungen auf.

Ueber Myrrha des Handels und Myrrhenpulver. Von George F. Merson[1]). Die Untersuchung einer Reihe von Myrrhensorten, welche dem englischen Markte als „Sorts", „Sorts Elect." Sort. Parv." etc. entnommen wurden, ergab folgende Resultate:

Siehe Tabelle umstehende Seite.

Wie aus der Zusammenstellung ersichtlich, waltet ein gewisses Verhältniss ob zwischen dem Procentgehalt der Myrrhe an alkohollöslichen Bestandtheilen und Gesammtasche: Je höher der Gehalt an alkohollöslichen Bestandtheilen, um so niedriger der Aschengehalt. Mit Ausnahme der Muster 1 bis 4 löste sich die Asche fast vollständig in verdünnter Salzsäure. Wenn die Handelswaare abgesiebt und dann auf ihren Aschengehalt geprüft wurde, erwies sich der Aschengehalt geringer. Man kann annehmen, dass zu der gepulverten Handelswaare das Abgesiebte Verwendung findet, welches zum grossen Theil aus sandigen Verunreinigungen besteht, daher zeigen auch die Mehrzahl der untersuchten Pulver einen höheren Aschengehalt als die Stücke. 10% Gesammtasche als Grenzzahl für Myrrha in massa anzunehmen, wie es von K. Dieterich geschieht, hält der Verfasser für zu weitgehend. In guter Handelswaare wurden nicht über 5% Asche gefunden. 10% ist selbst für Myrrhenpulver zu hoch gegriffen. Mit Ausnahme von No. 1, welches zweifellos als unreines Product anzusehen ist, enthielten die übrigen Proben der Tabelle I durchschnittlich, 4,75% Gesammtasche, wobei die unter 2, 3 und 4 aufgeführten minderwerthigen Muster mit berücksichtigt sind. Die in Alkohol löslichen Bestandtheile sollen nach K. Dieterich nicht mehr als 70 % betragen. Das Mittel der Muster No. 2—11 beträgt 60,3 %, bleiben die ersten 3 unberücksichtigt, so erhält man eine Durchschnittszahl von 59,5 %; 60 % würde im

1) Pharm. Jorn. 1900. No. 1543.

I. Myrrha in massa.

No.	Proc. löslich in 90%ig. Alkohol	Proc. unlösl. in 90% ig. Alkohol	Proc. Gesammt-Asche	Proc. lösliche Asche	Proc. unlösl. Asche	Handelsbezeichnung der Probe
1	33,0	68,8	13,7	7,6	8,10	Sorts Parv. com.
2	35,2	64,8	9,8	4,6	5,20	„ „ „
3	35,6	64,4	6,4	4,4	2,00	„ Elect.
4	35,9	63,8	8,3	5,5	2,00	„ Parv. optim.
5	37,8	62,2	4,5	4,1	0,40	„ „ Pkd.
6	38,7	61,3	3,0	2,69	0,31	„ „ Elect.
7	39,4	60,3	3,3	2,16	0,14	„ „ optim.
8	39,5	60,5	3,4	3,38	0,02	„ „ Elect.
9	40,0	60,0	2,7	2,7	0,00	„ Elect., 30 Jahre alt.
10	45,7	34,3	3,4	3,3	0,10	„ Parv. Elect.
11	48,3	51,6	2,8	2,4	0,40	„ Elect. Medium.

II. Myrrha pulverata.

No.	Proc. löslich in 90%ig. Alkohol	Proc. unlösl. in 90% ig. Alkohol	Proc. Gesammt-Asche	Proc. lösliche Asche	Proc. unlösl. Asche	Handelsbezeichnung des Pulvers
12	33,8	66,2	7,53	4,98	2,55	Pulv.
13	36,8	63,2	9,20	5,30	3,90	„ optim.
14	38,0	62,0	12,90	7,20	5.70	„ elect
15	38,2	61,8	10,84	6,24	4,60	„
16	38,4	61,6	5,70	4,37	1,33	„ elect.
17	38,8	61,2	13,15	6,54	6,61	„
18	39,1	60,9	9,10	5,40	2,70	„
19	40,6	59.4	9,40	6,00	3,40	„ elect.
20	41,0	59,0	9,05	4,90	4,15	„ No. II.
21	42,1	57,9	5,00	2,90	2,10	„ extra elect.
22	43,4	56,6	3,90	3,76	0,14	„
23	46,5	53,5	3,50	3,10	0,40	„
24	46,6	53,4	5,70	3.80	1,90	„
25	47,1	52,9	3,50	3,10	0,40	„ No. I.

allgemeinen als Durchschnitt anzunehmen sein. Bei Untersuchung der Pulver hat sich im allgemeinen nichts gefunden, was auf eine Verfälschung schliessen liess. Bezüglich des höheren Aschengehaltes im Vergleich mit den Stücken ist zu berücksichtigen, dass das Rohproduct 5 bis 7,5 % Feuchtigkeit enthält, welche vor dem Pulvern durch Trocknen der Myrrhe entfernt werden. Wie man die Güte der ganzen Myrrhe schon ziemlich sicher durch eine Sinnenprüfung abschätzen kann, so ist dies für Myrrhenpulver durch Aufschlämmen mit erwärmtem Alkohol möglich. Wenn man ein gewisses Quantum Myrrhenpulver (ca. 1,0 g) wiederholt in einer kleinen Flasche mit warmem Alkohol behandelt, so erhält man, wenn man einige Zeit absetzen lässt, einen Bodensatz, der hauptsächlich aus Sand u. dergl. besteht, eine beim Abfiltriren

auf dem Filter zurückbleibende Gummimasse und im Filtrat das gelöste Harz. Durch vorheriges Tariren der Flasche und des Filters und Wägen mit ihrem Inhalte nach dem Auswaschen und Trocknen sowie Verdampfen des Filtrates und Wägen des Rückstandes lassen sich die einzelnen Bestandtheile leicht quantitativ ermitteln. Auch die Farbe giebt schon Anhaltspunkte für die Beurtheilung des Pulvers. Der Verfasser zieht aus seinen Untersuchungen folgende Schlüsse. 1. Myrrha ist im Handel in guter Qualität zu erhalten; sie wird nicht in grober Weise verfälscht, abgesehen von den erdigen Verunreinigungen, welche durch Absieben leicht entfernt werden können. 2. Der normale Aschengehalt beträgt nicht mehr als 5%. Die Asche soll fast vollständig in verdünnter Salzsäure löslich sein. 3. Wird 1,0 g Myrrhe mit 90%igem Alkohol erschöpft, so soll der Rückstand nach dem Trocknen nicht mehr als 0,6 g betragen.

Ueber eine falsche Sandaraksorte welche als „Sandaraca uso", „Sandaraque en larmes lavée" bezeichnet war berichtet R. Hauke [1]) Ueber die Herkunft dieser von der zusendenden Firma selbst als verdächtig bezeichneten, ungewöhnlich schönen und gleichmässigen Waare konnte man nur erfahren, dass sie angeblich spanischen Ursprunges sei. Die Probe bestand aus ziemlich gleichmässigen, blass-citronengelben, durchsichtigen, stielrunden Stückchen, die im Bruche spröde, muschelig, an den Bruchwänden aber meist pulverig waren, beim Kauen anfangs wie echter Sandarak in Pulver zerfielen, später jedoch an den Zähnen klebten. Im Wasserbade erweichten die Stücke und flossen schliesslich zu einer zähen Masse zusammen. Das specifische Gewicht der Waare wurde zu 1,067, der Schmelzpunkt zu etwa 100° bestimmt, der Aschengehalt war 0,2 %, die Säurezahl 169. In Weingeist, heissem Leinöl, Terpentinöl, Chloroform und Eisessig war der Sandarak vollkommen, in Petroläther, Schwefelkohlenstoff, Chloralhydrat theilweise, in Aether trübe löslich. Die alkoholische Lösung blieb auf Zusatz von alkoholischer Kalilauge klar. Es liegt hier eine grobe Fälschung vor, der angebliche Sandarak besteht hauptsächlich aus Kolophonium.

Caesalpiniaceae.

Ueber die Inhaltstoffe der Folia Sennae. Unsere Kenntniss der Bestandtheile der Sennesblätter hat durch eine Arbeit von Tschirch und Hiepe [2]) eine Bereicherung erfahren, deren Resultate kurz folgende sind: Aus dem wässrigen Perkolat der Sennesblätter scheidet sich ein körnig-krystallinischer Körper von der Zusammensetzung $C_{14}H_{10}O_6$ und gleichen Reactionen wie Sennanigrin ab, während aus dem mit verdünntem Ammoniak hergestellten Perkolat durch ein complicirtes Verfahren das sogen. Anthragluco-Sennin erhalten werden kann. Um dessen Spaltungsproducte zu gewinnen, wird es zuerst der fractionirten

1) Ztschr. allgem. Oesterr. A.-V. 1900, S. 1124.
2) Arch. der Pharm. 1900, No. 6.

Extraction mit Aether unterworfen und aus dem in Aether löslichen Theil durch Kochen mit Toluol und Eingiessen in Petroläther zunächst das Emodin, welches hierbei ausfällt, von der Chrysophansäure, die in Lösung bleibt, getrennt. Das Senna-Emodin, dessen Zusammensetzung sich durch die Formel $C_{15}H_7O_2(OH)_3$ ausdrücken lässt, erweist sich durch seine Reactionen mit dem Aloë-Emodin identisch, während sich andererseits Rheum- und Frangula-Emodin gleichen. Beim Einengen der Petrolätherto-luolmischung scheidet sich die Senna-Chrysophansäure, $C_{15}H_{10}O_4$, aus, während ein dritter Körper, der bei der Behandlung mit Toluol zurückbleibt, die Zusammensetzung $C_{22}H_{18}O_8$ zeigt. Er dürfte zu den Emodinglykosiden zu rechnen sein, wesshalb Verfasser ihn vorläufig als Glukosennin bezeichnen. Wird der in Aether unlösliche Theil des Anthraglukosennins nunmehr mit Aceton behandelt, so lässt sich aus dieser Lösung durch Ausschütteln mit Petroläther ein in seiner procentischen Zusammensetzung mit dem Senna-Emodin übereinstimmender Körper, das Senna- Iso-Emodin erhalten. Zurück bleibt ein Körper, für den Verfasser den Namen Sennarhamnetin vorschlagen. Der nach dem völligen Erschöpfen des Anthraglukosennins mit Aether und Aceton bleibende Rückstand erweist sich nach wiederholtem Reinigen als schwarzer Körper, der desshalb Sennanigrin genannt wird und sich in seinem Aussehen und seinen Lösungsverhältnissen dem Alonigrin ähnlich verhält; doch gelingt es, aus diesem Sennanigrin durch Behandlung mit alkoholischer Kalilauge sowohl Senna-Emodin als auch Senna-Chrysophansäure abzuspalten. Aus dem wässrigen Perkolat der Sennesblätter lässt sich ferner durch ein von den Verfassern näher beschriebenes Verfahren Cathartinsäure darstellen.

Zur Werthbestimmung der Fol. sennae haben Tschirch und Hiepe[1]) folgendes Verfahren ausgearbeitet: 0,5 g der fein geschnittenen Droge werden fünf Minuten lang mit 40 cc alkoholischer Kalilauge gekocht, die Lösung dann abfiltrirt, und die Droge nochmals mit 50 cc alkoholischer Kalilauge 5 Minuten lang gekocht, Die vereinigten Filtrate wurden mit 20 cc verdünnter Salzsäure angesäuert und zweimal mit je 100 cc Aether ausgeschüttelt. Die zweite Ausschüttelung ergab nur noch eine schwache Oxymethylanthrachinonreaction. Hierauf wurden die ätherischen Lösungen zweimal mit je 189 cc verdünnten Ammoniaks ausgegeschüttelt, wobei der letztere alle Oxymethylanthrachinone aufgenommen hatte. Die ammoniakalische Lösung wurde nun bis genau auf 500 cc aufgefüllt. In gleicher Weise behandelten Verfasser je 0,5 g Fol. Sennae Alexandrinae, — Tinnevelli, — von Mecca, — Tripolitanae, — obovatae, Folliculi Sennae, Cortex Frangulae, Cascara sagrada, Radix Rhei und Aloë lucida. Die Normallösungen dieser genannten Drogen wurden nun spektralanalytisch untersucht und dabei mit einer Normal-Aloë-Emodinlösung 0,01 g zu 500 verglichen, da Senna-Emodin dem Aloë-

1) Arch. d. Pharm. 1900. 447.

Emodin gleicht. Das Spectralbild der Normal-Emodinlösung bei 32 mm Schichtendicke ist folgendes: Bei wenig geöffnetem Spalt liegt ein breites, dunkles, undeutlich begrenztes Band, ungefähr zwischen $\lambda = 0,490\ \mu$ und $0,570\ \mu$. Die zu vergleichenden Lösungen wurden nun in einem dazu geeigneten Apparate auf Schichtendicken gebracht, die ein gleiches Spectralbild lieferten. Durch Vergleichen dieser Schichtendicke mit der Normallösung kann dann leicht der Procentgehalt an freien und durch Hydrolyse abspaltbaren Oxymethylanthrachinonen berechnet werden; er ergab für Senna Alexandrina 1 pCt., — Tinnevelli 0,80 pCt., — Tripolitana 0,86 pCt., — Mecca 0,97 pCt., — obovata 0,70 pCt., — a resina liberata 0,64 pCt., Folliculi Sennae 1,15 pCt., Cortex Frangulae 2,60 pCt., Cascara sagrada 0,61 pCt., Radix Rhei 1,50 pCt., Aloë lucida 0,80 pCt. Am meisten enthalten demnach Frangula und Rhabarber und von den Sennadrogen besonders die Früchte und die Alexandrinersorte.

Balsamum Copaivae. Dass durch die in das D. A.-B. IV aufgenommene Bestimmung der Ester- und Säurezahl in ihrer jetzigen Fassung eine wirkliche Verbesserung der Prüfungsmethoden herbeigeführt worden ist, bezweifeln Caesar & Loretz[1]) nach ihren bisherigen Erfahrungen vorläufig noch. Die verhältnissmässig besten Resultate bei ihren Prüfungen des Copaiva-Balsams hat ihnen bis jetzt immer noch die Bosetti'sche Prüfungsmethode auf Harzverfälschungen ergeben. Die Erhöhung des specifischen Gewichts auf 0,980 bis 0,990 ist zweifelsohne eine Verbesserung, es gehört aber durchaus nicht zu den Seltenheiten, dass in jeder Hinsicht einwandfreie geklärte, dicke Maracaibo- und Maturin-Balsame ein noch höheres specifisches Gewicht, 0,991 bis 0,996, aufweisen. Die Forderung der klaren, resp. allenfalls nur leicht opalisirenden Löslichkeit des Balsams in Petroleumbenzin dürfte Schwierigkeiten bieten, da Caesar & Loretz bislang auch bei den besten Balsamsorten immer keineswegs klare Lösungen sondern starke flockige Ausscheidungen beobachten konnten.

Im Kongogebiete ist eine *neue Kopalpflanze* aufgefunden worden. Dieselbe wird Trachylobium Dewevrianum genannt. Das von ihr stammende Kopal hat im Aussehen am meisten Aehnlichkeit mit dem ostafrikanischen Kopal von Inhambane, welches von Copaifera gorskiana kommt, und mit dem „Ogea-Gummi" von der Goldküste, das ebenfalls von einer Leguminose, wahrscheinlich von einer Daniellia-Art stammt.[2])

Ueber die Zusammensetzung des Eiweisses des Johannisbrotsamens von Em. Bourquelot und H. Hérissey[3]) Das in den Samen des Johannisbrotbaumes enthaltene Eiweiss geht bei gelinder Hydrolyse, wie aus der ersten Mittheilung der Verfasser über diesen Gegenstand hervorgeht, zum grössten Theil in Lösung. Diese Lösung enthält Mannose und Galaktose. Nachdem die

1) Caesar u. Loretz, Geschäftsbericht Sept. 1900.
2) Kew. Bull. 1899. Nr. 151—152. nach Tropenpflanzer 1900 S. 44.
3) Compt. rend. 129. 391—393.

Verfasser durch ihr kürzlich veröffentlichtes Verfahren in die Lage versetzt sind, die Mannose quantitativ als Hydrazon zu bestimmen, konnten sie nachweisen, dass bei der gelinden Hydrolyse thatsächlich nur Mannose und Galactose entstehen. Letztere wurde nach dem Verfahren von Kent und Tollens als Schleimsäure bestimmt. Die Analysen ergaben ein Verhältnis von 83,5 % Mannose zu 16,5 % Galactose. Weiter haben die Verfasser den bei der gelinden Hydrolyse ungelöst gebliebenen Theil des Eiweisses nach der Methode von Braconnot-Flechsig durch Behandlung der Substanz in der Kälte mit einer Mischung aus 125 g concentrirter H_2SO_4 und 42 g Wasser, Verdünnen der Masse auf 5 l, Filtriren und zweistündiges Kochen weiter hydrolysirt. Sie constatirten, dass der hierbei gebildete Zucker fast ausschliesslich aus Mannose besteht. Galactose war nicht entstanden; Dextrose liess sich ebenfalls nicht nachweisen. Verfasser schliessen hieraus, dass die im Sameneiweiss des Johannisbrotbaumes vorhandenen Kohlenhydrate aus einem Gemisch von Galactose- und Mannoseanhydriden in mehr oder weniger condensirt-molecularem Zustand bestehen. Die Gesammtmenge der ersteren und der grösste Theil der lezteren befindet sich im Zustand der Hemicellulose, der Rest der letzteren im Zustand der Mannocellulose.

Keimung des Johannisbrotsamens; Bildung von Mannose durch ein lösliches Ferment von Em. Bourquelot und H. Hérissey [1]). Aus den bisher veröffentlichten Untersuchungen der Verfasser über die Zusammensetzung des Sameneiweiss des Johannisbrotbaumes geht hervor, dass zwischen diesen und dem Sameneiweiss des Getreides in Bezug auf ihre chemische Zusammensetzung ein bedeutender Unterschied besteht. Während ersteres bei der gelinden Hydrolyse Mannose und Galactose liefert, entsteht aus dem letzteren beim gleichen Process Dextrose. Es fragte sich nun, ob der gleiche Unterschied auch beim Keimen der beiden Samen auftreten würde. Das Sameneiweiss des Getreides erleidet die gleiche Umwandlung sowohl bei der Hydrolyse, als auch beim Keimen. Im Laufe ihrer diesbezüglichen Untersuchungen haben die Verfasser constatiren können, dass sich während des Keimens der Samen des Johannisbrotbaumes im Embryo ein lösliches Ferment bildet, welches auf das Eiweiss dieser Samen in ähnlicher Weise, wie die Diastase auf das Sameneiweiss des Getreides, jedoch unter Bildung von Mannose und Galactose einwirkt. Die Mannose und Galactose entstehen hierbei in annähernd dem gleichen Verhältniss, wie bei der Hydrolyse durch verdünnte H_2SO_4. Wenn man noch bedenkt, dass der Speichel, wie directe Versuche ergeben haben, auf dieses Eiweiss nicht wirkt, so erscheint der Schluss um so berechtigter, dass es sich hier um ein von der Diastase verschiedenes Ferment handelt. Jedenfalls aber ist die Bildung von Mannose durch ein lösliches Ferment hier zum ersten Male beobachtet worden.

---

1) Compt. rend. 129. 614—616.

Die Localisirung von *Myrosin und Gummi in den Moringa-Bäumen* untersuchte F. Jadin [1]). Das Vorhandensein des Myrosins in den Moringa-Bäumen — einer Pflanzenfamilie angehörend, welche ein Verbindungsglied zwischen Rhoedinae und Rosales bildet — wurde von Guignard nachgewiesen. Aus den Versuchen, welche sich auf die verschiedenen Organe von Moringa pterigosperma erstreckten, geht hervor, dass die Moringa-Bäume Fermentzellen enthalten und dass das Ferment als Myrosin anzusprechen ist. Die Moringa-Bäume produciren ein dem Traganth ähnliches Gummi. Der Moringa-Stamm zeigt auf dem Querschnitt im Mittelpunct des Markes eine grosse Höhlung; verfolgt man deren Verlauf, so sieht man, wie sich die Membran einer centralen Zelle des Markes bis zur Ausfüllung der ganzen Höhlung erweitert und in Gummi umwandelt, die Nachbarzellen werden eingekapselt und bilden Grenzzellen, deren Membrane sich aufblähen und den gummösen Marktheil allmählich vergrössern. Die Höhlungen treten nur im Stamme der Moringa-Bäume auf (bisweilen auch in den Blattstielen), sie fehlen in den Wurzeln und Blüthenstielen.

Semen Bonduc. Die Bonducsamen stammen von zwei Pflanzen, welche der Familie der Caesalpiniacen angehören, nämlich Guilandina Bonducella (grauer Bonduc) und Caesalpinia Bonducella (gelber Bonduc). Beide Pflanzen sind an den Uferstrichen der Meere des tropischen Asiens, Afrikas und Südamerikas heimisch. Ihre Samen geniessen in Indien den Ruf eines Fiebermittels ersten Ranges und haben daher auch den Beinamen „Chinin der Armen" erhalten. Nach den Studien von E. Heckel und Fr. Schlagdenhauffen [2]) scheint der physiologisch wirksame Bestandtheil beider Samen ein und derselbe Bitterstoff zu sein, den diese Forscher „Bonducin" genannt haben. Die Bonducsamen werden sowohl gegen Wechselfieber, wie als allgemeines Tonicum gleich dem Chinin verordnet, und zwar in Gaben zu 1 g mit gleichviel Pfefferpulver vermischt. Das Bonducin scheint nach Isnard's Versuchen in Gaben von 0,1 bis 0,2 g das Wechselfieber ebenso rasch zu bekämpfen, wie Chinin.

Cannabineae.

Der Aschen- und Extractgehalt von Lupulin scheint in der Litteratur etwas zu niedrig angegeben zu werden. Man findet zumeist 7 bis 19 pCt. als Aschenrückstand bezeichnet, und auch die Pharm. Germ. II setzte den Aschengehalt auf höchstens 10 pCt. fest. Demgegenüber machte unlängst R. W. Moore [3]) darauf aufmerksam, dass in 25 verschiedenen Lupulinproben europäischer und amerikanischer Herkunft 9,5—24,39 pCt. Asche gefunden wurden. Nur zwei Proben lieferten weniger als 10 pCt. Asche

1) Compt. rend. 1900. 2) E. Merck's Bericht über 1899.
3) Pharm. Weekbl. 36, No. 42 und 45.

und nur 12 mehr als 70 pCt. ätherisches Extract. Der Extractgehalt schwankte zwischen 60,62 und 78,05 pCt. Auch de Groot erinnert daran, dass v. Ledden-Hulsebosch schon früher Lupulin mit 10,1 bis 16,3 pCt. Aschengehalt beschrieben hat. Er glaubt, dass beim längeren Lagern des Lupulins, abgesehen von den bekannten Veränderungen in Farbe und Geruch, infolge des Verdampfens flüchtiger Bestandtheile eine Vermehrung des Aschengehaltes und natürlich auch des Eisengehaltes eintritt. Damit hängt natürlich die Verminderung des Extractgehaltes direct zusammen. Die Pharm. Brittannica schreibt einen Aschengehalt von höchstens 12 pCt. und mindestens 60 pCt. Extractgehalt vor. Diese Angaben dürften den thatsächlichen Verhältnissen entsprechen.

Enthält der Brauhopfen ein Alkaloid?; von Hantke und Kremer[1]) Ueber die Existenz eines Hopfenalkaloïdes sind bis jetzt die Ansichten getheilt. Die Verff. haben nun, um den Hopfen auf das Vorhandensein eines solchen zu prüfen, nicht die Hopfendolden im ganzen, sondern die Samen, das Lupulin und die Doldenblättchen einzeln für sich in Arbeit genommen. Da durch einen Vorversuch aus den Samen eine Substanz isolirt werden konnte, welche alkaloïdähnliche Reactionen ergab, so wurden die Samen von 11,36 kg Oregonhopfen (1725 g = 15,18 %) getrennt, und aus denselben auf die übliche Weise das Alkaloïd zu gewinnen versucht. Ein flüchtiges Alkaloïd konnte vorläufig nicht gefunden werden. Es gelang jedoch, ein nicht flüchtiges Alkaloïd, wenn auch nicht in reinem Zustande in Form von nadelförmigen, leicht zerfliesslichen Krystallen, vom Schmelzpunct 90—92° C. zu erhalten. Versuche, aus den anderen Hopfendoldenbestandtheilen, dem Lupulin und den Doldenblättern, in gleicher Weise einen Auszug zu erhalten, der mit den üblichen Reagenzien behandelt, auf das Vorhandensein eines Alkaloïdes schliessen lässt, ergaben ein negatives Ergebniss. Demnach kann nur im Samen ein Alkaloïd als sicher angenommen werden, während die Doldenblätter und das Lupulin frei von einem solchen sind. Für den Brauer ergiebt sich daraus die Lehre, nur samenfreien Hopfen zu verwenden. — Die Arbeit wird fortgesetzt, um das Alkaloïd in grösseren Mengen zu isoliren und genauer zu characterisiren.

E. Holmes[2]) lenkt die Aufmerksamkeit darauf, dass in England eine Varietät von *Cannabis Indica* importirt wird, welche die dort allgemein in Apotheken gebräuchliche sog. platte Ganjah, welche die British Pharm. durch die Bezeichnung „compressed“ legalisirt, an Stärke bedeutend übertrifft. Die sog. runde Ganjah, welche cylindrische Stücke bildet und weit harzreicher ist, ist zum Wiederexport für Westindien zum Gebrauche der Kulis bestimmt, könnte aber leicht, wenn sie in Apotheken zur Bereitung von Tinctura Cannabis Indicae dient, zu Ungelegenheiten führen. Sie ist übrigens in Bengalen allgemein benutzt und könnte zweckmässig

1) Lett. on Brewing 1900, S. 83; durch Chem. Ztg. Rep. 1900, S. 303.
2) Pharm. Journ. 1900 May. 19. S. 522.

unter geeigneter Dosirung die schwächere und billigere platte Ganjah ersetzen. Bei uns ist der Gebrauch der Hanfpräparate ausserordentlich zurückgegangen.

Caprifoliaceae.

Nach W. C. Alpers[1]) enthält die Rinde von *Sambucus canadenis* L. ein Alkaloïd, das mit diversen Alkaloïdreagentien Niederschläge giebt und mit Coniin grosse Aehnlichkeit hat. Da die Rinde durch das Trocknen ihren Geruch einbüsst, räth Alpers die Anwendung frischer Rinde an.

Celastraceae.

Ueber den Honigthau des Evonymus japonica berichtete L. Marquenne[2]). Während der trocknen Jahreszeit erscheint häufig auf Evonymus japonica ein mit dem Lindenhonigthau vergleichbares Exsudat. Dieses ist anfangs syrupös, trocknet aber rasch an der Luft ein und bildet dann auf der Oberfläche der Blätter eine Haut von krystallinischer, verfilzter Structur, die sich ohne Mühe von der Pflanze entfernen lässt. In jedem Fall fällt das Erscheinen des Honigthaues mit dem Auftreten zahlreicher Blattläuse zusammen, welche die untere Seite der Blätter bewohnen. Die Zweige, die nicht vom Honigthau befallen werden, tragen auch keine Insecten. Man muss also die letzteren als die Ursache dieser aussergewöhnlichen Secrection betrachten. Der Honigthau des Evonymus japonica ist in Wasser sehr leicht löslich und lässt sich daher den Blättern durch zweimaliges Waschen mit warmem Wasser sehr leicht entziehen. Man erhält so eine vollkommen farblose und schwach süss schmeckende Flüssigkeit, die beim Concentriren Krystalle von reinem Dulcit abscheidet und einen braunen, melasseähnlichen Rückstand liefert, der aus reducirenden Zuckern zu bestehen scheint. Man konnte in diesem die Gegenwart von Glucose nachweisen. Da sich der Dulcit im japanischen und europäischen Pfaffenhütchen als normaler Bestandtheil des Zellsaftes findet, so ist der Honigthau nichts anderes, als ein einfaches Exsudat dieses Pflanzensaftes, das durch die Insectenstiche hervorgerufen wird, ohne dass der Saft hierbei eine wesentliche Veränderung in seiner chemischen Natur erleidet. Bei günstiger Jahreszeit kann man diesen Honigthau mit Vortheil zur Gewinnung von Dulcit benutzen.

Dulcit wurde vom M Hoehnel[3]) auch in der Rinde von *Evonymus atropurpureus* nachgewiesen, und zwar an Stelle des von anderen Forschern vermutheten Mannits. Sowohl auf chemischem wie auf physikalischem Wege konnte Verf. die Identität

---

1) Amer. Journ. Pharm. 1900. S. 300.
2) Bull. de la Soc. chim. de Paris (3), 21, 1082—83.
3) Pharm. Zeitung 1900, 22.

des Dulcits feststellen, so dass die diesbezüglichen Angaben in der Litteratur nunmehr einer Berichtigung bedürfen.

Combretaceae.

Ersatzmittel für Extractum Catechu. Nach einer Mittheilung von Picquet[1]) soll die Rinde von Brugiera gymnorrhiza, einer Varietät der Mangrovebäume, ein Extract liefern, welches sich sehr gut als Ersatzmittel für Extractum Catechu eignet; es kommt unter dem englischen Namen „Cay Day" in den Handel. Die die Rinde liefernde Stammpflanze kommt in Französisch Cochinchina vor und soll in ausgedehnterem Maasse cultivirt werden.

Compositae.

Alkaloïdhaltige Pflanzen aus der Familie der Compositen. Durch zahlreiche Untersuchungen hat M. Greshoff[2]), ermittelt, dass im Gegensatz zu der bisherigen Annahme die Zahl der alkaloïdhaltigen Pflanzen in der Familie der Compositen keineswegs gering ist. Verf. führt nicht weniger als 50 Geschlechter namentlich an, bei denen in den einzelnen Individuen Alkaloïd enthalten ist oder mit Sicherheit vermuthet werden darf. Im Anschluss an diese Zusammenstellung giebt Verf. eine Beschreibung der chemischen und physikalischen Eigenschaften des von ihm näher untersuchten, in Echinops, der Kugeldistel, enthaltenen Echinopsins. Danach hat dieses bittere und giftige Alkaloïd die Formel $C_{11}H_9NO$ und krystallisirt rhombisch, anhydrisch und mit 1 Mol. H_2O; es schmilzt bei 152°, ist schwer löslich in Aether, leicht in Chloroform, sowie in heissem Benzol und Wasser. Es zeigt die allgemeinen Alkaloïdreactionen und giebt mit Eisenchlorid eine blutrothe Färbung. Von Salzen der Base wurden dargestellt das Hydrochlorat, Sulfat, Nitrat, Oxalat, ein Doppeljodid von Quecksilber und Echinopsin u. s. w.

Die Werthbestimmung von Insektenpulver; von Ed. Dowzard[3]). Der Werth des Insektenpulvers ist, wie Verf. durch Versuche feststellte, proportional dem Gehalte des Pulvers an ätherlöslichen Stoffen. Ein gutes Insektenpulver enthält 5—9 % in Aether lösliche Substanzen. Man bestimmt dieselben, indem man 2 g Insektenpulver mit 50 cc Aether in einem gut verschlossenen Gefässe unter öfterem Umschütteln 2 Stunden beiseite stellt, dann 25 cc des klaren Aethers abpipettirt und nach Verdampfung desselben trocknet. (Durant kam zu einem ähnlichen Ergebniss. Er verlangt mindestens 5,25 % ätherisches Oel und Weichharz, die bei der Verdunstung eines ätherischen Auszuges zurückbleiben, auch soll letzterer nicht durch Chlorophyll grün gefärbt sein. Von

---

1) Amer. Drugg. and Pharm. Rec., 1900. 2) Nederl. Tijdschr. v. Pharm. 1900, 5. 3) Rev. intern. d. falsif. 1900, S. 57.

wesentlichem Einfluss auf die Wirkung ist auch noch der Feinheitsgrad des Pulvers.

Die Prüfung von Insektenpulver auf den Gehalt an Aetherextract führen Caesar & Loretz[1]) nach folgendem, durch G. Fromme modificirten Durant'schen Verfahren aus: 8 g Insektenpulver werden mit 80 g Aether 0,720 1 Stunde unter öfterem Schütteln macerirt, dann 50 g (entsprechend 5 g Pulver) abgegossen, die ätherische Extractlösung mit etwa 1 g Wasser durchgeschüttelt, filtrirt, das Filter mit Aether gut ausgewaschen und das Filtrat in einen gewogenen Glaskolben im Dampfbade vom Aether befreit, dann gewogen. Es wurden so in halbgeschlossenen bis offenen Blüthen 6—7 %, in geschlossenen Blüthen 7,5 bis 9,5 % Aetherextract gefunden. Bei reinem Blüthenpulver erweist sich dieses Aetherextract in dünner Schicht von rein goldgelber Farbe, welche bei einem Stengelzusatz, je nach der Höhe des Procentsatzes, einen mehr oder weniger grünlichen Ton annimmt. Es lässt sich also eine der Hauptverfälschungen, die Vermischung mit dem gänzlich wirkungslosen billigen Stengelpulver, schon mit ziemlicher Sicherheit feststellen. Auch der rein wachsartige Blüthengeruch des Aetherextractes bildet ein gutes Kriterium für die Reinheit.

Nach Perrier[2]) liefern die grünen Blätter von *Chrysanthemum japonicum* 0,16 % eines grünlichen, ätherischen Oeles, dessen Geruch an Minze und Kamille erinnert und das zur Blüthezeit am reichlichsten vorhanden ist. Es beginnt bei 160° zu sieden, hat ein specifisches Gewicht von 0,932, löst sich in 10 Th. Alkohol, setzt bei —15° einen amorphen, festen Körper ab, wird bei —24° sehr dick und beim Eintauchen in eine Mischung von Aether und fester Kohlensäure ganz fest, färbt Lackmuspapier roth und verbindet sich theilweise mit Bisulfit. Bei Zersetzung des durch Verseifung entstehenden Productes mittelst Salzsäure resultirt eine feste Säure, deren Geruch der Angelicasäure gleicht.

Herba et Radix Brachycladi Stuckerti von Brachycladus Stuckerti, einer in Argentinien heimischen Composite, finden in der Heimath mit gutem Erfolge Anwendung gegen die beim Aufenthalt in hochgelegenen Gegenden auftretende Bergkrankheit. Asthmakranke fanden durch längeren Gebrauch des wässerigen Aufgusses wesentliche Linderung. Im geschnittenen Zustande als Cigarette geraucht, verschafft die Pflanze sofortige Linderung des Asthmaanfalles. Die Brachycladuscigaretten duften angenehm nach Cumarin und können mit einer kleinen Menge Salpeter versetzt werden, wodurch sie besser im Brand zu erhalten sind. In dieser Form angewandt, wirkt diese Droge allerdings schwächer als Cannabis indica, entbehrt aber auch der unangenehmen Nebenerscheinungen (Kratzen im Halse etc.), welche das Rauchen des indischen Hanfkrautes meist nach sich zieht. Andauernder Genuss

1) Caesar u. Loretz, Geschäftsber. 1900, Sept.
2) Bull. Soc. Chim. 23, S. 216; Pharm. Journ. 1900, S. 437.

der Brachycladuscigaretten bewirkt Schlaf, wonach eine gewisse Eingenommenheit des Kopfes zurückbleibt, während die Asthmaanfälle zuweilen tagelang pausiren[1]).

Das *indische Safloröl* enthält nach einer Angabe von Sueur[2]) Palmitin-, Stearin-, Oel- und Linolsäure, und es giebt je nach der Darstellungsweise ein dunkelbraunes und ein heller gefärbtes Product. Nähere Angaben über das aus Samen, die im Charkow'schen Gouvernement gebaut sind, gewonnene Oel gab W. Jones[3]). Die Ausbeute betrug 20,15 %. Die Kennzahlen des Oeles waren folgende: Spec. Gewicht 0,9227 bei 20° C., Säurezahl 0,33—1,57, Verseifungszahl 194,0—194,8, Reichert-Meissl'sche Zahl 1,45—1,63, Jodzahl 143,0—144,5. Auch hier wurden die oben genannten Fettsäuren nachgewiesen.

In *Eupatorium perfoliatum* hat Charles A. Walter[4]) einen Farbstoff von der Formel $C_{27}H_{30}O_{17}$, eine Gerbsäure, $C_{12}H_{15}O$ und ein stickstoffhaltiges Princip, $C_{35}H_{58}NO_{10}$ gefunden.

Ueber das *Verhältniss des Thujons (Tanaceton) und des Thujols (Tanacetylalkohol) in dem ätherischen Oele von Artemisia Absinthium L. in verschiedenen Vegetationsperioden* hat Charabot[5]) Untersuchungen angestellt. Diese zeigen, dass in der Periode der grössten Activität der Vegetation der Alkohol sich theilweise in Keton verwandelt und gleichzeitig Vermehrung der Ester stattfindet. Die gefundenen Zahlen sind:

	Aetherisches Oel	
	am 8. Juni	am 22. Juli
Spec. Gew. bei 24°	0,9307	0,9253
Aether (auf Acetat berechnet)	9,7 %	13,1 %
Verbundenes Thujol	7,6 „	10,3 „
Freies Thujol	9,0 „	9,2 „
Thujol im Ganzen	16,6 „	19,5 „
Thujon	43,1 „	35,0 „

Diese Zahlen zeigen, dass auch hier gleiche Verhältnisse stattfinden, wie sie Charabot früher beim Lavendel und bei Mentha piperita beobachtete.

Convolvulaceae.

Ueber die Prüfung von Jalapenknollen auf Harzgehalt hat J. Fromme[6]) einige Versuche angestellt und hat gefunden, dass die Prüfungsmethode des Arzneibuches (III. u. IV.) zu niedrige Resultate ergiebt, selbst wenn man bei der Prüfung anstatt des

1) E. Merck, Bericht über das Jahr 1899.
2) Chem.-Ztg. 1900, 174. 3) ebenda 272.
4) Amer. Journ. 1900, S. 301. 5) Compt. rend. T. 130, S. 923.
6) Apoth.-Ztg. 1900.

groben Pulvers feines Pulver verwendet. Die Differenz des wirklichen und des nach dem D. A.-B. gefundenen Harzgehaltes ist nach Fromme so beträchtlich, dass Knollen, welche den Anforderungen des Arzneibuches entsprechen in Wirklichkeit ca. 11,5 % Harz enthalten müssen und nicht nur 9 %, wie es das Arzneibuch fordert.

Cruciferae.

Ueber Diplotaxis tenuifolia D. C.; von Georg Heyl[1]), Im Jahre 1898 machte Planchon[2]) auf die starke Ausbreitung von Diplotaxis erucoïdes D. C. in Südfrankreich aufmerksam, einer Pflanze, durch deren Genuss schon mehrfache Vergiftungsfälle bei Schafen beobachtet worden sind. In Deutschland scheint sich in den letzten Jahren Diplotaxis tenuifolia D. C. in immer grösseren Mengen anzusiedeln. Der Habitus der Pflanze erinnert an Raps; sie gehört ebenfalls zur Familie der Cruciferen. Die etwa 50 bis 60 cm hoch werdende Pflanze besitzt eine dauernde, holzige, oft 40—50 cm tief in den Boden gehende Wurzel. Der am Grunde oft verholzte, aufsteigende Stengel ist von der Basis an strauchartig verzweigt. Die kahlen, fast fleischigen, blaugrünen Blätter sind gestielt, die untersten und obersten meist einfach lineallanzettlich, die stengelständigen fiederspaltig buchtig gezähnt. Die wohlriechende Blüthen stehen in end- und achselständigen Trauben. Die Blüthenstiele sind drei- bis sechsmal länger als die Blüthen. Die grossen citronengelben Kronenblätter sind rundlich verkehrt eiförmig, in einen kurzen Nagel plötzlich zusammengezogen. Nach dem Verwelken nehmen die Kronenblätter eine bräunliche Farbe an. Die Schoten sind über dem Kelchansatz kurz gestielt, und zwar stehen die Stiele der Schoten vom Stengel weit ab. Die ganze Pflanze besitzt einen scharfen Geschmack und einen eigenthümlichen, intensiven, an Schweinebraten erinnernden Geruch. Nach dem Trocknen verschwindet der scharfe Geschmack. Die Mittheilungen Planchons veranlassten den Verf., die Pflanze näher zu untersuchen. Die Untersuchung gewann an Interesse, als dem Verf. ein Vergiftungsfall durch Diplotaxis tenuifolia D. C. an einem $2^1/_2$jährigen Knaben bekannt wurde. Es gelang die Isolirung eines Körpers mit ausgesprochener Alkaloïdnatur. Zur Gewinnung desselben wurde die ganze blühende Pflanze wiederholt mit 80 %igem Alkohol extrahirt, die Auszüge wurden im Vacuum eingedampft, das sauer reagirende Extract wurde mit Ammoniak alkalisch gemacht und mehrmals mit Aether oder Chloroform ausgeschüttelt. Die Aether- bezw. Chloroformauszüge wurden mit verdünnter Säure behandelt, die saure Lösung mit Aether bezw. Chloroform wiederholt ausgeschüttelt, wieder alkalisch gemacht, mit Aether bezw. Chloroform geschüttelt, mit Wasser

1) Südd. Apoth.-Ztg. d. Apoth.-Ztg. 1900, S. 361.
2) dies. Ber. 1898, 110.

gewaschen. Die Aether- bezw. Chloroformauszüge hinterliessen nach dem Verdampfen des Lösungsmittels eine dicke, bräunliche, stark alkalisch reagirende Masse von eigenthümlichem, an Nicotin erinnerndem Geruch; dieselbe war nicht zum Krystallisiren zu bringen. Von Salzen wurde das Chlorhydrat der Base krystallisirt gewonnen. Da in der ammoniakalischen Lösung nach dem Ausschütteln mit Aether und Chloroform immer noch grössere Mengen Alkaloïd vorhanden waren, so wurde diese Lösung nach dem Ansäuern durch Schwefelsäure mit Kalium-Wismuthjodid versetzt und der gewonnene Niederschlag mit Silbercarbonat zerlegt. Auf diesem Wege liess sich ebenfalls eine kleine Menge des krystallisirten Chlorhydrats darstellen. Die Lösung des letzteren gab mit den gebräuchlichen Alkaloïdreagentien charakteristische Niederschläge. Die Giftigkeit der Base wurde von Schenck festgestellt.

Zur Werthbestimmung des Senfsamens und der Senfpräparate; von Karl Dieterich[1]).

Diosmaceae.

Beiträge zur Kenntniss der Angosturarinden; von C. Hartwich und M. Gamper[2]).

Ericaceae.

Eine chemische Untersuchung der Früchte von *Vaccinium oxycoccus* wurde von E. Stolle[3]) vorgenommen. Die in denselben enthaltenen Zuckerarten sind Glykose und Fructose. Ausserdem wurde Glyoxylsäure nachgewiesen.

Euphorbiaceae.

Interessante Mittheilungen über die *Fabrikation und Verwendung von Ricinusöl in Indien* machte A. Schulte im Hofe[4]). Unter anderem stellt Verf. die in einem Berichte des nordamerikanischen Consuls in Kalkutta[5]) gemachte Angabe, dass die Pressrückstände bei der Oelfabrikation von den Eingeborenen als Viehfutter verwendet würden dahin richtig, dass dieses in keinem Falle geschieht, sondern dass dieselben nur als Düngemittel benutzt werden. Demgegenüber glaubt Kobert[6]), dass eine Verwendung der Rückstände als Viehfutter trotz ihres Gehaltes an Ricin, einem sehr giftigen Körper, nicht ausgeschlossen sei, indem das Vieh langsam an die Ricinuspressrückstände gewöhnt und schliesslich ganz immun gemacht würde, ähnlich wie es ebenfalls in Indien bei der Verfütterung von Abrussamen geschieht, welche

1) Pharm. Ztg. 1900, S. 767. 2) Arch. d. Pharm. 1900, 568.
3) Chem. Ztg. 1900, S. 288. 4) Apoth.-Ztg. 1900, 824.
5) „Advance Sheets of Consular Reports"; dies. Ber. 1899, 82.
6) Apoth.-Ztg. 1900, 840.

ein dem Ricin ähnlich wirkendes Gift, das Abrin enthalten, eine Ansicht, welcher sich Schulte im Hofe[1]) nicht anschliessen kann.

Ricinin gewinnt Evans[2]) in der Weise, dass derselbe an Stelle des Alkohols siedendes Toluol zur Abscheidung des Ricinins aus dem Verdampfungsrückstand des wässerigen Extractes der Samen von Ricinus communis anwendet. Wird das Toluol nun rasch abgekühlt, so scheidet sich das Ricinin in kleinen, meist farblosen Prismen aus. Die Krystalle kann man aus Alkohol umkrystallisiren, das Ricinin erscheint dann in kleinen Blättchen, die oft zu Rosetten vereinigt sind.

Der Milchsaft von Hura crepitans wurde von J. J. Surie[3]) untersucht. Schon Boussingault hat vor 75 Jahren die Hura crepitans untersucht und aus derselben einen giftigen Stoff unter dem Namen „Hurin" isolirt. Derselbe gilt als ein Mittel gegen Lepra. In Surinam selbst, wo die Lepra häufig auftritt, verwenden die eingeborenen Kräutermänner zuweilen Theile der Pflanze, sie kennen die giftigen Eigenschaften des Saftes, welcher nach Einschnitten aus Stamm, Zweigen und Blättern ausfliesst und Anschwellung und Entzündung auf der Haut erzeugt, sogar zeitweise Blindheit bewirkt. Der Milchsaft wird in einer rund um den Baum herum gemachten Grube aus Thon mit einer Zapföffnung aufgefangen. Er hat ein spec. Gew. von 1,050 bis 1,060 bei 28° C., erscheint wie eine graue Milch mit einem Stich ins Bräunliche und schäumt beim Schütteln. Er reagirt sauer, ist anfangs geschmacklos, darnach, einige Stunden andauernd, scharf brennend, besonders im Schlunde. Beim längeren Stehen, schneller bei Zusatz von Wasser, trennt er sich in zwei Schichten. Unter dem Mikroskope sieht man darin zahlreiche ölartige Tropfen, besonders in dem Milchsaft der einjährigen Zweige und Blätter findet man die typischen todtenbeinförmigen Stärkemehlkörner der Euphorbiaceen, deutlicher erscheinen sie auf Zusatz von Jodlösung. Der Trockenrückstand des Milchsaftes betrug 17,2 %, der Aschengehalt davon 1,84 %, bestehend aus Calcium, Magnesium, Kalium, Natrium, Eisen, Schwefelsäure, Salzsäure und Phosphorsäure. Der aus dem Milchsafte durch Aether und Alkohol erhaltene Niederschlag von Stärkemehl, Eiweiss und Kautschuk betrug nach dem Trocknen 12,1 %. Die giftige Substanz des Milchsaftes ist offenbar flüchtig und scheint sich in den Filtrationsrückständen desselben zu befinden. Die directe Destillation gab widerlich riechende Producte. Durch Ausschütteln des Milchsaftes selbst (sowie des Filtrationsrückstandes) mit Aether und Behandeln des Verdampfungsrückstandes mit absolutem Alkohol wurde ein sauer reagirendes Filtrat erhalten, welches nach der Digestion mit frisch gefälltem Bleihydroxyd bis zur Alkalinität filtrirt und im Exsiccator verdampft wurde. Es verblieb ein farbloser ölartiger

1) Apoth.-Ztg. 1900, 877. 2) Apoth.-Ztg. 1900, 434.
3) Nederl. Tijdschr. voor Pharm. Chem. en Toxicol., April 1900.

Rückstand mit sehr giftigen Eigenschaften. Die Dämpfe erzeugten bei der Arbeit eine starke Secretion der Schleimhäute, Anschwellung der Augenlieder (Oedem) mit momentaner Blindheit und Hautekzeme. Nach der Reinigung der Substanz durch Verseifen u. s. w. wurde dieselbe erhalten als weisser, bei 22—23° C. flüchtiger Stoff von scharf brennendem Geschmack und schwach saurer Reaction, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, schwer aber vollständig löslich in Petroleumäther, fetten Oelen u. s. w. Concentrirte Schwefelsäure bewirkte eine rothbraune Farbe, Salpetersäure blieb ohne Einfluss, alkoholische Kalilauge verursachte nach einiger Zeit eine gelbe bis gelbbraune Färbung. An der Luft verändert sich die Substanz nicht, verdampft aber; auf der Haut erzeugt sie nach einigen Stunden Ekzem. Das Hurin ist wahrscheinlich ein der Krotonölsäure analoger Stoff; die giftige Substanz ist gelöst in Ricinusölsäure und Ricin-Oleïn. Eine Katze von 550 g Körpergewicht wurde mit 10 mg derselben gefüttert und starb nach einigen Stunden.

Dass auch die als *süsse Cassave* bezeichnete Varietät von Jatropha Manihot *Blausäure* enthält, wurde von Carmody [1]) constatirt. Der Gehalt betrug 0,005 bis 0,019 %. Ein Unterschied gegenüber der bitteren Cassave besteht nicht allein in der geringeren Menge, sondern auch in der ungleichen Vertheilung. Bei der letzteren ist die Säure durch die ganze Knolle verbreitet, bei ersterer hauptsächlich in der äusseren Rindenschicht vorhanden. Die inneren Theile der süssen Cassave gaben 0,003 bis 0,015, die Rinde 0,012—0,042 %, während das Innere der bitteren Cassave 0,013—0,037 und die äusseren Parthien 0,012—0,035 % enthielten. Wenn man beim Kochen der süssen Cassave, wie es in der Regel geschieht, die Haut entfernt, so ist dies nicht ganz ungerechtfertigt. Ob wirklich in den getrockneten Manihotstücken bei Aufbewahrung infolge von Fermentwirkung sich Blausäure bilden kann, wie Carmody angiebt, bedarf der Sicherstellung durch Versuche. Jedenfalls ist es nicht möglich, aus der Cassave durch zweistündige Extraction mit Wasser alle Blausäure zu entfernen.

Von Dubowski und Fron [2]) wurde über eine *Guttaperchapflanze* berichtet, die in einem gemässigten Klima aubaufähig sei. Es ist die 1892 von Oliver und Weiss in den Berichten der Linné'schen Gesellschaft beschriebene und als eine zur Abtheilung der Crotonoïden gehörige Euphorbiacee angesehene *Eucomia ulmoïdes* Oliver. Die Aehnlichkeit, welche die Blätter von Eucomia mit denen von Palaquium beim Bruche in Bezug auf den Inhalt der Milchsaftgefässe zeigen, haben Dubowski und Fron veranlasst, die ihnen in frischem Zustande aus dem Jardin colonial zu Gebote stehenden, in diesem aus Samen aus Nordchina gezogenen Blätter und Früchte auf Guttapercha zu untersuchen. Die Blätter sind 8—9 cm lang und 4—5 cm breit, oval, zugespitzt, fein ge-

1) Lancet, Sept. 8., 1900, S. 786. 2) Journ. de Pharm. 1900, 40.

zähnt und kurz gestielt und Ulmenblättern sehr ähnlich. Die Frucht ist eine Flügelfrucht von 3—3½ cm Länge und 1 cm Breite. Das Resultat der Untersuchung war für die Blätter nicht günstig, da der Ertrag nur 2,25 % ausmacht, dagegen wurde aus den Früchten 27,34 % eines Productes erhalten, das für Guttapercha bester Qualität erklärt werden muss. Die Pflanze wächst in Nordchina und kann südeuropäische Winter mit Bestimmtheit ertragen. Wenigstens hat sie in Paris in freier Luft der Winterkälte Widerstand geleistet. Man hat daher ihre Cultur in Annam, Tonkin und in Nordafrika begonnen. Ob es gelingen wird, rasch aus Nordchina das nöthige Samenmaterial herbeizuschaffen, ist freilich fraglich. Auch das Keimen dieser Samen geht sehr unregelmässig vor sich, einzelne keimen in sechs Wochen, andere in 5 Monaten und später. Hat man eine Anzahl Stämme, so ist allerdings die Vermehrung leicht, da die Zweige sich leicht bewurzeln und kräftige Pflanzen geben. Die Vermehrung scheint im Frühjahr geschehen zu müssen, wenn die Pflanze blattlos ist.

Das Pfeilgift der Wagogo wird durch anhaltendes Kochen aus dem Rindensaft zweier Bäume, von denen der eine die Calander-Euphorbie ist, hergestellt. Brieger[1]) isolirte daraus einen krystallisirten Körper, der chemisch und physiologisch mit dem aus Wakambagift[2]) gewonnenen übereinstimmt. Dieselben Wirkungen hat auch das amorphe Ouabaïn und das von Thoms isolirte amorphe Strophantin aus Strophantus hispidus, welches aber keine Glykosid-Reactionen liefert. Euphorbiensaft scheint nur ein langsam wirkendes Gift zu enthalten, dessen Isolirung aus Materialmangel nicht möglich war.

Ueber Aratacio. Jules Poisson[3]) macht auf eine von den Eingeborenen Central-Amerikas, besonders in Para, verwendete Wurzelrinde aufmerksam, die mit dem Namen „Aratacio" bezeichnet wird. Die Indianer benutzen eine Abkochung der Rinde als „Toilettewasser" zum Glätten der Haut oder zur Entfernung der Runzeln, andererseits findet ein mit Rum bereiteter Auszug als Abführmittel, sowie als Tonicum und Aphrodisiacum innerlich Anwendung. Die Rinde stammt von Sagotia racemosa Baill., welche zur Familie der Euphorbiaceae gehört. Das Decoct enthielt keine bedeutenden Mengen Gerbstoff, war aber reich an harzartigen Körpern. Auf letztere ist jedenfalls die arzneiliche Anwendung bezw. Wirkung der Rinde zurückzuführen.

Filices.

Rohrzucker in Rhizomen von Farnen fand Anderssen[4]) nach dem Schulze'schen Verfahren und zwar in Aspidium Filix mas Sw., spinulosum Sw., Asplenium Filix femina L., weniger reichlich in Aspidium angulare K., Struthiopteris Germanica W.,

---

1) Chem. Ztg. 1900, Rep. 44. 2) dies. Ber. 1899, 20.
3) Union pharm. 4) Ztschr. f. physiol. Chem. 1900.

Pteris aquilina L., Polypodium vulgare L.; frei von Rohrzucker war Aspidium marginale Sw.

Frangulaceae.

Ueber die Früchte von Rhamnus cathartica. Da die Untersuchungen über die Früchte von Rhamnus cathartica aus früherer Zeit stammen, haben neuerdings A. Tschirch und Polaco[1] diese Früchte nochmals eingehend untersucht. Aus dem wässerigen Auszuge derselben konnten 2 gelbe Farbstoffe: *Rhamnocitrin und Rhamnolutin* isolirt werden. Verfasser bedienten sich zur vorläufigen Orientirung der Farbstoffe der sogenannten Capillaranalyse, die sich bei Farbstoffuntersuchungen vorzüglich eignet. Das Verfahren ist folgendes: In die alkoholische Lösung des zu untersuchenden Rückstandes wurden 2 cm breite und 20 cm lange Streifen von Filtrirpapier ungefähr 3 cm tief eingetaucht. Bereits nach 2 Stunden bemerkt man, dass sich in vorliegendem Falle die aufgestiegene Flüssigkeit in drei verschieden gefärbte Zonen scheidet, eine Erscheinung, welche nach dem Trocknen der Streifen noch deutlicher wird. Die untere Zone ist gelb gefärbt, die mittlere orange und die oberste ist bräunlich-grün. Dehnt man die Versuche länger aus, so werden in dem Maasse die Zonen breiter. Indessen giebt es eine Grenze, bei welcher die Erscheinung wieder undeutlicher wird, indem sich die Farben vermischen. — *Rhamnocitrin* bildet goldgelbe Krystalle, die bei 221 bis 222° C. schmelzen, in Alkalien mit schwacher Fluorescenz löslich sind, in concentr. Schwefelsäure gelöst, eine wundervolle, meergrüne Fluorescenz erzeugen, die sich noch bei einer Verdünnung von 1 zu 1000000 geltend macht. — *Rhamnolutin* bildet kanariengelb gefärbte Krystallnadeln, die bei 260° C. schmelzen, die in Alkalien mit orangegelber Farbe löslich sind und in concentr. Schwefelsäure gelöst eine meergrüne Fluorescenz zeigen, die sich noch in einer Lösung von 1 zu 5000000 erhält. Ferner wurde noch ein dritter Farbstoff erhalten, *Rhamnochrysin,* der in Toluol vollkommen unlöslich, während Rhamnolutin darin etwas löslich ist. Dieser Körper schmilzt bei 225—226° C. Mittelst Hydrolyse der wässerigen Auszüge der Früchte wurde ein Körper (β-Rhamnocitrin) erhalten. Die aus dem ammoniakalischen Auszug der Früchte gewonnene Substanz — *Rhamno-Emodin* — entspricht ganz dem Frangula-Emodin. Dieselbe schmilzt bei 254—255° C. und bildet den purgirend wirkenden Bestandtheil der Früchte. Aus dem alkoholischen Auszuge der Früchte konnten Glykoside nicht erhalten werden. Bei obigen Untersuchungen wird stets nebenbei *Rhamnonigrin* gewonnen. Nach Tschirch sind die Nigrine nur Umwandlungsproducte der primären Glykoside oder ihrer Spaltungsproducte in unlösliche Verbindungen, die durch die verschiedenste Behandlung der Droge entstehen können. Rhamnonigrin giebt,

1) Arch. d. Pharm. 1900, S. 459.

wie Alonigrin, beim Kochen mit Salpetersäure Chrysaminsäure. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge erhält man Emodin. Es verhält sich also ganz wie die übrigen Nigrine. Ein grosser Theil des Emodins und der Emodinverbindungen dürfte bei der Behandlung der Droge, besonders mit Ammoniak, in Nigrine verwandelt werden. Als weitere Bestandtheile der Droge wurden noch Zucker, Pektin und gummiartige Substanzen, Bitterstoffe Chlorophyll, Fette und ein unter der Epidermis in mehreren Zellen vorkommender, violetter, bis jetzt noch nicht untersuchter Farbstoff nachgewiesen. Das bei der Hydrolyse des wässerigen Auszuges erhaltene Spaltungsproduct, β-Rhamnocitrin, berechtigt zur Annahme, dass in den Früchten von Rhamnus carthartica andere Glykoside vorhanden sein müssen, als wie in den Beeren der anderen Rhamnusarten.

Cascarin nennt Leprince einen von ihm aus der Cascara sagrada isolirten chemischen Körper, dem die abführende Wirkung der Droge zukommen soll. Auch Laffont[1]) kam in einer Arbeit über die physiologischen Wirkungen des Cascarins zu dem Schluss, dass von den verschiedenen wirksamen Bestandtheilen der Rinde das Cascarin der einzige ist, welcher local auf die Verdauungsorgane, die Leber und ihre Annexe agirt. In kleinen Dosen wirkt es langsam, aber sicher und ausdauernd. Es verursacht keine Unannehmlichkeiten. Es fördert die Gallensecretion, welche als Excitans auf die Darmschleimhaut einwirkt, sodass Cascarin in erster Linie ein Cholagogum, in zweiter Linie ein Laxans ist. Aus derselben Arbeit geht hervor, dass Cascarin kein Drasticum darstellt. Mit Cascarin erzielt man bei Vermeidung der brechenerzeugenden und reizenden Wirkungen der Droge die abführende Wirkung derselben. Besonders bei hartnäckiger Stuhlverstopfung hat sich das Präparat gut bewährt, ebenso bei Icterus. Endlich ist das Cascarin indicirt während der Gravidität und Lactation, auf welche es keinen nachtheiligen Einfluss ausübt. Man verwendet das Präparat am besten in Form von Pillen zu 0,1 g Cascarin oder als Elixir. Für Erwachsene variirt die Dosis pro die von 0,1—0,3 g. Kindern über 2 Jahren giebt man je nach dem Alter 0,01—0,05.

In *Ceanothus americanus* L. hat H. M. Goodin[2]) etwa 0,2 % eines nicht krystallisirenden, alkaloïdischen Stoffes gefunden.

Fungi.

Secale cornutum. Nachstehende, von G. Fromme[3]) ausgearbeitete, einer von Keller angegebenen Reaction nachgebildete colorimetrische Probe eignet sich zu einem raschen qualitativen Nachweise des Cornutins im Mutterkorn: „Von einem Infusum

1) Gaz. des Hopit. 1899, 137.
2) Amer. Journ. Pharm. 1900, S. 298.
3) Caesar u. Loretz, Geschäftsber. Sept. 1900.

Secalis cornuti acidum (1,0 Secale cornut. sicc. pulv., 20,0 Aqua destillata, 1 Tropfen Acidum hydrochlor.) werden 4 cc abfiltrirt (= 0,2 g Secale cornut.), Filtrat mit Ammoniak übersättigt und mit 10 cc Aether ausgeschüttelt, der Aether verdunstet, Rückstand mit eisenhaltigem Eisessig aufgenommen und mit Schwefelsäure unterschichtet. Bei einem Mutterkorn mit normalem (0,2 bis 0,25 %) Gehalt an Cornutin tritt eine intensiv blaue Farbenzone auf; beim Ausbleiben derselben hat man es mit einer cornutinarmen Handelswaare zu thun, wobei sich die quantitative Bestimmung erübrigt."

Zur Prüfung der Mutterkorn-Präparate. Die Violettreaction (saurer Aetherauszug und doppeltkohlensaures Natrium), die zur Werthbestimmung bei der Prüfung von Secaleextracten bisweilen benutzt wird, scheint nach Stich[1]) auf Veränderung oxydabler Substanzen zu beruhen. Die meisten Handelspräparate zeigen diese Reaction nicht, wird dagegen von diesen die Reaction nicht gebenden Extracten 1 g in 8 cc Wasser gelöst und dann 1 g Natriumamalgam hinzugegeben, so erscheint die Violettreaction bald, häufig aber erst nach 12 Stunden. Präparate andererseits, die sich von vornherein duch eine intensive Violettreaction auszeichnen, geben, sobald sie in der Weise behandelt werden, dass zu 0,5 g Extract zweimal 2 cc Wasserstoffperoxyd hinzugegeben und das Ganze im Wasserbade erhitzt wird, die frühere Reaction nicht mehr. Oxydationswirkungen scheinen demnach das Ausbleiben der Reaction zu bedingen, es bilden sich anscheinend Oxyverbindungen. Die Oxydation wird wahrscheinlich nach dem Tode der Pflanze durch Stoffe vermittelt, die man als Oxydasen zusammenfasst und ist das Fehlen der Violettreaction abhängig von der Anwesenheit derartiger Körper. Durch geeignete Behandlung der Secalepräparate, indem man Reductionswirkungen herbeiführte, würde auf längere Zeit die Activirung des passiven Sauerstoffs unterbleiben und die Erhaltung der Violettreaction dadurch möglich gemacht.

Das Unwirksamwerden von Secale cornutum, eine Erscheinung, auf welche auch das neue Arzneibuch Rücksicht nimmt, indem es vorschreibt, dass Mutterkorn nicht länger als ein Jahr aufbewahrt werden soll, bestreitet J. S. Meulenhoff[2]) ganz entschieden. Er bemängelt die diesbezüglichen experimentellen Arbeiten Grünfeld's und Kobert's und stellt auf Grund eigner, in der Originalarbeit nachzulesender Versuche die stricte Behauptung auf, dass Mutterkorn, wenn es nur sorgfältig und trocken aufbewahrt wird, sich längere Zeit unverändert hält. Besonders empfiehlt er, die frische Droge sofort nach der Ernte zu trocknen. Nur wenn dieselbe nach dem Einsammeln längere Zeit in feuchtem Zustande bei den Sammlern und Händlern liegen bleibt, sei Gefahr vor-

1) Pharm. Ztg. 1899, 871.
2) Nederl. Tijdschr. v. Pharm. 1900, Sept.

handen, dass der Gehalt an wirksamen Bestandtheilen bald merklich zurückgeht.

Aufbewahren von Secale cornutum. Mutterkorn räth Antonio Bottura[1]) in der Art aufzubewahren, dass man die gut getrocknete und pulverisirte Droge auf einem Siebe eine kurze Zeit, jedenfalls nicht so lange, dass die Farbe ausbleicht, mit schwefliger Säure in Berührung bringt, dann in ein vorher sterilisirtes und ausgeschwefeltes Glas füllt und dieses hermetisch schliesst. Nach jedesmaligem Gebrauch schwefelt Bottura das Gefäss wieder aus, was leicht durch Hineinhalten eines gewöhnlichen brennenden Schwefelhölzchens geschieht. Verf. lobt die Erfolge sehr.

Ueber Unterschiede der Claviceps-Arten. Ueber Impfversuche mit den Gramineen bewohnenden Claviceps-Arten berichtet Rob. Stäger[2]) in Bern in dem Botanischen Centralblatt: Bekanntlich werden in der Literatur fünf Gramineen-bewohnende Claviceps beschrieben: 1. Claviceps purpurea Tul., 2. Claviceps microcephala Tul., 3. Claviceps Wilsoni Cooke, 4. Claviceps pusilla Ces., 5. Claviceps setulosa Sacc. Es lag nun nahe, einmal durch Impfversuche zu erhärten, ob es sich dabei wirklich, wie bisher angenommen, um specifisch verschiedene Arten handle und ob nicht innerhalb derselben verschiedene Rassen unterschieden werden müssen. Diesbezügliche Untersuchungen des Verf.'s konnten aus äusseren Gründen nur auf die drei ersten der aufgezählten Claviceps ausgedehnt werden. Die Impfungen erfolgten theils mit Ascosporen, theils mit Conidien. Die Versuche ergaben folgende Resultate: 1. Der Mutterkornpilz vom Roggen (Claviceps purpurea Tul.) liess sich übertragen auf: Secale cereale, Anthoxanthum odoratum, Arrhenatherum elatius, Phalaris arundinacea, Poa pratensis, Poa alpina, Poa sudetica, Poa hybrida, Poa caesia, Hierochloa borealis, Bromus sterilis, Dactylis glomerata, Hordeum murinum, Hordeum sativum, Briza media, Calamagrostis arundinacea. Merkwürdigerweise konnten die Lolium-Arten und Bromus erectus mit Claviceps-Sporen, die vom Roggen herstammten, niemals inficirt werden. Dagegen wurde durch Ascosporen, die von Sclerotien auf Lolium perenne herrührten, sowohl letztere Nährpflanze (Lolium perenne), als Bromus erectus gleich leicht und rasch befallen. Claviceps purpurea auf Lolium ist somit mit demjenigen auf Roggen nicht identisch und muss, da morphologische Unterschiede nicht vorzuliegen scheinen, als besondere biologische Art angesprochen werden. 2. Der Mutterkornpilz von Phragmites communis (Claviceps microcephala Tul.) ging durch Infection mit den Ascosporen leicht auf Nardus stricta. Ebenso leicht übertragbar war der Pilz von Molinia coerulea (vermittelst Conidien) auf Nardus stricta. Versuche, Claviceps microcephala auf die für Claviceps purpurea empfänglichen, oben aufgezählten Gräser zu bringen, erwiesen sich dagegen stets als erfolglos. 3. Der Mutter-

1) Boll. Chim. Farm. 1900, 4.
2) Allgemein. Homöopath. Ztg. 1900.

kornpilz von Glyceria fluitans (Claviceps Wilsoni Cooke?) scheint entschieden eine von Claviceps purpurea differente Art zu sein, da derselbe nicht auf den für letztere sehr empfänglichen Roggen zu überimpfen ist, während Glyceria fluitans mit Erfolg inficirt wurde.

Ueber das Vorkommen von Mutterkorn auf wildem Reis. Zizania aquatica L., berichtete R. H. Denniston[1]) mit dem Hinweis, dass dies Saccardo in seiner „Sylloge Fungorum" nicht angegeben habe. Das auf dem wilden Reis wachsende Mutterkorn ist dem von unseren Getreidearten gesammelten in Farbe und Geruch ähnlich, unterscheidet sich aber von letzterem durch die Grösse und Form. Es ist 5 bis 15 mm lang und 3 bis 6 mm dick. Es wäre interessant, zu untersuchen, ob dieses Mutterkorn die gleiche Wirkung ausübt und die gleichen wirksamen Stoffe enthält wie das auf unseren Getreidearten vorkommende.

Ueber die Zusammensetzung von Agaricus campestris berichtete A. Zega[2]). Er fand im Mittel folgende Werthe: Wasser 89,22, Stickstoffsubstanz 5,94, Fett 0,23, stickstofffreie Substanz 2,92, Rohfaser 0,84, Asche 0,75 %. In der Asche wurden 0,188 % P_2O_5, 0,156 % K_2O und 0,056 % Sand gefunden. Bei der Bestimmung der Phosphorsäure durch Behandeln mit Salpeter- und Salzsäure in der für Dünger gebräuchlichen Mischung wurden höhere Zahlen gefunden, so dass bei der Veraschung ein Barytzusatz zu empfehlen ist. Aus dem bei 45 bis 50° C. hergestellten alkoholischen Auszuge, der hellbraun gefärbt war, schieden sich am Boden feine Krystalle ab, welche stickstoff- und phosphorhaltig waren. Am Rande der Flüssigkeit setzte sich noch eine weisse, amorphe Masse ab, die in Chloroformlösung mit conc. Schwefelsäure Cholesterinreaction gab. Die krystallinische Masse löste sich in kaltem Alkohol und Aether sehr wenig, besser in der Wärme, mit Wasser gab sie eine opalisirende Lösung. Nach der Behandlung mit Salzsäure und Eindampfen wurden mit Jodjodkalium die nach Lecco für Cholin charakteristischen Krystalle erhalten. Bei vollkommener Verdunstung des alkoholischen Auszuges hinterblieb eine hellbraune, ölige Masse, die nach tagelangem Stehen besenförmig gestaltete Prismen lieferte. Eine Trennung gelang nicht. Aus einer neuen Probe wurde eine schwarze, mit Krystallen durchsetzte Paste erhalten, aus der sich die Krystalle durch Eisessig reinigen liessen. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wurden sie ganz rein erhalten, schmolzen bei 160° C. und erwiesen sich als Mannit.

Das grüne Pigment der Amanita muscaria (Agaricus muscarius) untersuchte A. B. Griffiths[3]). Das Pigment wurde in Chloroform und Aether gelöst, die filtrirte Lösung zur Trockne gedampft, der Rückstand in Chloroform wieder aufgenommen, die Flüssigkeit von neuem verdunstet und diese Operation mehrfach wiederholt. Das grüne Pigment ist eine amorphe Substanz

1) Pharm. Review 1900, S. 118. 2) Chem.-Ztg. 1900. 285.
3) Compt. rend. 130, 42.

von der Zusammensetzung $C_{39}H_{30}O_{10}$; seine Lösungen geben kein charakteristisches Absorptionsspectrum. Das rothe Pigment der Amanita muscaria besitzt die Zusammensetzung $C_{19}H_{18}O_6$.

Gewerblich wichtige Schimmelpilze. In Betracht kommen in erster Linie Aspergillus- und Mucorarten als Enzym-, Farbstoff-, Säure-, Alkohol- und Aromabildner. 1. *Aspergillus Oryzae* ist für das Gährungsgewerbe Ostasiens wichtig, da er das Malz ersetzt, welches daselbst des Klimas wegen schlecht hergestellt werden kann; als „Koji" bez. „chinesische Hefe" wird es bereits in Belgien, Frankreich, Nordamerika praktisch verwendet. 2. *Aspergillus niger* soll bei der Opiumgährung von Bedeutung sein, ferner hat er die technisch leider werthlose Eigenschaft, grosse Oxalsäuremengen aus Zucker zu bilden. 3. *Mucor (Amylomyces) Rauxii* soll Stärke verzuckern und zugleich vergähren. Die Wirkung desselben soll nicht so vorzüglich sein, wie man erwartet hatte. 4. *Citromyces Pfefferianus* erregt in zuckerhaltigen Flüssigkeiten eine lebhafte Citronensäuregährung. Technisch wird diese Fähigkeit bereits ausgenutzt. 5. *Penicillium glaucum,* der gemeine Pinselschimmel, wird zur Herstellung einiger Käsesorten (Roquefort, Gorgonzola) benutzt. 6. *Monascus purpureus* wird in China zur Erzeugung eines schönen rothen Farbstoffes gezüchtet. In den Handel kommt der Pilz sammt dem von ihm gefärbten Reis (Rother Reis, Ang-Khak). Letzterer wird für Verwendungszwecke einfach extrahirt [1]).

Gentianaceae.

Ueber die Herstellung des Gentiopikrins, des Glykosids der frischen Enzianwurzel, berichteten Bourquelot und Hérissey [2]). In einem 3 Liter-Kolben werden auf dem Wasserbade 2 Liter 95 %iger Alkohol zum Sieden erhitzt und die fein geschnittene Wurzel eingetragen; dann wird 1/2 Stunde am Rückflusskühler gekocht, nach dem Abkühlen abgegossen und die Wurzel stark ausgepresst. Die erhaltene Lösung wird filtrirt, der Alkohol abdestillirt, der schwach saure Rückstand mit 10 g gefälltem Calciumcarbonat geschüttelt und 12 bis 15 Stunden absetzen gelassen. Das Filtrat wird zur Syrupsdicke (auf ca. 120 g) eingedampft und der Krystallisation überlassen, die sehr lange Zeit beansprucht. Das Gentiopikrin setzt sich in Form von in einander geschobenen Nadeln ab, die mit einer Art brauner Melasse durchtränkt sind. Nach dem Absaugen und Trocknen des Rückstandes im Vacuum über Schwefelsäure erhält man ein hellgelbes, schwammartiges Product, welches aus einem Gemisch von gleichen Theilen 95 %igen Alkohol und Chloroform umkrystallisirt wird. Die reinen Krystalle zeigen in 2 %iger wässeriger Lösung bei 15 bis 20° C. das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -196°$.

---

1) Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, 580—581.
2) Chem. Ztg. 1900. 627.

Radix Tachiae guyanensis (Caferana). Th. Peckoldt[1]) fand in dieser Droge einen amorphen Bitterstoff „Tachinin" und einen krystallisirenden Körper, das „Caferanin". Welcher dieser beiden Stoffe der Träger der fieberwidrigen Wirkung der Droge ist, wurde noch nicht festgestellt. Zum arzneilichen Gebrauche wird bis jetzt die ganze Wurzel benutzt, von welcher die Tinctur (1:5), ein spirituöses Extract, und die Abkochung (10:500) in Brasilien officinell sind.

Gramineae.

Ueber eine *aus Bambusstämmen ausschwitzende Manna* machte David Hooper[2]) Mittheilungen. Es handelte sich dabei nicht um die von Dioskorides als Saccharum beschriebenen, als Tabashir oder Tebashir bezeichneten Kieselsäureablagerungen, an den Knoten des Halmes von Bambusa arundinacea Wild. (Arundo Bambos L. Arundo arborea Mill.) oder von Bambusa verticillata Willd. (Gigantochloea verticillata Kurz), sondern um eine wirkliche süsse Ausschwitzung aus einer den genannten Bambusarten nahe stehenden Bambuspflanze, Dendrocalamus strictus Nees (Bambusa stricta Roxb.), die übrigens nach älteren Angaben ebenfalls Tebashir liefern sollte. Diese buschige Pflanze von 20—30 Fuss Höhe, in Indien als „männlicher Bambus" bezeichnet, die sich hauptsächlich an den kühleren nördlichen und westlichen Bergabhängen in Central- und Südindien findet, bildet die Bambuswälder von Chanda, in denen zum ersten Male die Exsudation einer süssen und gummiartigen Substanz beobachtet worden ist. Die Ausschwitzung hat in sehr reichlichem Maasse stattgefunden und die Indier der Nachbarschaft haben jene so schmackhaft gefunden, dass sie sich ihrer als Nahrungsmittel bedienten. Die von Hooper untersuchte Masse bildet etwa einen Zoll lange, stalaktitenähnliche, weisse oder hellbraune, mehr oder weniger cylindrische, aber abgeplattete oder an der Seite, wo sie am Halme festsass, vertiefte Stäbe, von angenehm süssem Geschmack (ohne den Beigeschmack der calabrischen Manna). Sie löst sich in weniger als ihrem eigenen Gewicht Wasser und aus der Lösung setzen sich weisse, durchsichtige Zuckerkrystalle ab. Sie enthält 2,6% Feuchtigkeit, 0,96% Asche, 0,77% einer Fehling'sche Lösung reducirenden Substanz und eine geringe Menge stickstoffhaltiger Materie. Der Rückstand besteht aus einem Zucker, der beim Kochen mit verdünnter Salzsäure (1%) in 20 Minuten invertirt wird und nach seiner Löslichkeit, seinem Schmelzpunkte und seiner krystallinischen Natur eine Saccharose darstellt, die mit Rohrzucker verwandt oder identisch ist. Mannit ist in dem Product nicht vorhanden. Jedenfalls verdient der Name Bambus-

1) E. Merck, Bericht über das Jahr 1899.
2) Pharm. Journ. 1900. S. 640.

zucker, Vansa-sarkara, eher für diese zuckerhaltige Exsudation angewendet zu werden, als für das 80% Kieselsäure enthaltende Tebaschir, für welches man den Namen gewöhnlich benutzt. Auch der Name Tebaschir (Tvak-kshira, d. i. Rindenmilch) käme dem Bambuszucker mit grösserem Rechte zu.

Ueber eine *neue Zuckerpflanze aus Afrika* hat A. Chevalier[1]) berichtet. Es handelt sich um eine Graminee, eine Art Panicum, aus der Section Echinochloa (wohin unser Panicum crus galli gehört), die auf französischem Gebiete in überschwemmten Gebieten an den Ufern des Niger und an den Seen in der Nähe von Timbuktu vorkommt. Sie kommt südlich vom 13. Breitengrade nicht vor; der Umstand, dass sie am Weissen Nil wächst, weist vielleicht auf die Aussicht von Kulturversuchen in Aegypten hin. Die Pflanze ist frisch ein gutes Futter für Schafe und Rinder und giebt getrocknet gutes Heu für Pferde. Die stark alkalische Asche dient zur Fabrikation von Seife, wird auch bei der Bereitung von Indigo benutzt. Die getrockneten Stiele dienen als Palissaden für die Wohnungen der Eingeborenen und die Samen werden roh gegessen und auch getrocknet.

Andropogonpflanzen in Centralamerika. Nach einer Mittheilung von Heinr. Haensel[2]) kommt im Staate Nicaragua eine Andropogonpflanze vor, die nach der Beschreibung mit derjenigen identisch oder ihr sehr ähnlich zu sein scheint, welche das Material zur Darstellung des Citronellöles liefert (A citratus D. C.). Man schreibt dem Verf., die Pflanze vermehre sich durch Wurzeltheilung, habe sehr aromatischen Geruch, wachse in Büscheln bis zu 1 m Radius und werde ca. 75 cm hoch. Die Eingeborenen benutzen eine Abkochung der Pflanze bei Fieberanfällen. Da die Absicht besteht, die Pflanze auf ätherisches Oel zu verarbeiten, ist es nicht unmöglich, dass den Producenten der Insel Ceylon Concurrenten in Centralamerika entstehen.

Guttiferae.

Ueber das Gummigutti; von Moritz Lewinthal[3]).

Hamamelidaceae.

Vergleichende Untersuchungen über die Blätter von *Hamamelis virginica*, welche im Frühling und im Herbst gesammelt wurden, hat E. Cooley[4]) ausgeführt. Die Blätter enthalten im Herbst mehr Gerbstoff als im Frühjahr. Die Zellwände der Haare sind im Frühling verhältnismässig dünn, sie verdicken sich immermehr mit Fortschreiten der Jahreszeit, und im Herbst deutet nur noch ein dunkler Streifen das Lumen der Zelle an. Die erst farblosen Zellwände werden dann gelb und ihr körniger und öliger

1) Rev. de Cult. Colon. VII. S. 513.
2) H. Haensel, Pirna, Herbstbericht 1900.
3) Inaug. Diss. Bern 1900. 4) Journ. Pharmakol. 1900. S. 52.

Inhalt verschwindet. Die im Herbst gesammelten Blätter von Hamamelis virginica sind nach der Pharmakopöe der Vereinigten Staaten von Nord-Amerika officinell.

Labiatae.

Ueber den Anbau der Mentha piperita und eine neue Sorte derselben. Die Ursache, dass die gewöhnliche Mentha piperita so leicht degenerirt, ist nach Agnelli[1]) die, dass es sowohl im Auslande wie im Inlande schwer ist, guten reinen Samen von Mentha pip. zu erhalten, da die Degenerirung so rasch und in so kurzer Zeit geschieht (oft weit vor der Blüthezeit), dass die Samenhandlungen nicht im Stande waren, von echten, nicht-degenerirten Pflanzen echten Samen zu erlangen. Um diesem Uebelstande zu begegnen, hat Verf. versucht, die Mentha pip. durch Veredelung dahin zu bringen, dass sie der Degenerirung mit Erfolg widersteht, und es ist ihm thatsächlich nach mehreren Jahren der Arbeit gelungen, eine solche Art von Pfefferminze zu erzielen. Agnelli liess die von ihm veredelte Mentha pip. durch mehrere Jahre auf denselben Acker wachsen und während dieser ganzen Zeit degenerirte keine einzige Pflanze in der Plantage. Ausserdem wächst diese neue Mentha schneller als die gewöhnliche und sind die Blätter viel grösser entwickelt. Auch besitzt sie ein eigenthümliches, sehr kräftiges und doch feines Aroma, welches derart typisch ist, dass es schon als ein Unterscheidungsmerkmal gegenüber der gewöhnlichen Mentha angesehen werden darf. Leider giebt Verf. keine botanischen Merkmale für seine „neue" Menthaart, die er M. piperita Agnelli nennt.

Untersuchungen über das Entstehen von Verbindungen der Mentholreihe in den Pflanzen. Wie Eugène Charabot[2]) fand, ist das aus der Pfefferminzpflanze gewonnene Oel im Anfang der Vegetation reich an Menthol, von welchem eine kleine Menge esterificirt ist, Menthon ist nur in geringer Quantität vorhanden. Die Menge des esterificirten Alkohols nimmt im Verlauf der Entwickelung der grünen Theile der Pflanzen, jedoch nur in den Blättern, zu, wie bei den früheren Untersuchungen beobachtet wurde. Auf dem Wege in die Blüthen wird das Oel wieder ärmer an Estern. Jedoch ist schliesslich der Estergehalt des Oeles aus der gesammten Pflanze, in Folge der bedeutenden Entwickelung der grünen Pflanzentheile, grösser, als am Anfang der Entwickelung. Der bei beginnender Entwickelung der Pflanzen geringe Gehalt an Menthon wird bei Fortschreiten derselben beständig grösser, während der Mentholgehalt geringer wird. Es findet demnach die Bildung der Ester des Menthols in den grünen Blättern, die des Menthons besonders in den Blüthen statt.

Lewis Ough[3]) beschreibt einen mit dem Namen *Collinsonin*

---

1) Pharm. Post 1900, No. 17. 2) Chem. Centralbl. 1900, I, S. 728.
3) Chem. and Drugg. 1900, S. 735.

bezeichneten, harzartigen Körper, den er durch Perkolirung des Rhizoms von Collinsonia canadensis L. (Collinsonia ovalis Pursh), Labiatae, mit Alkohol vom spec. Gew. 0,828 und Trocknen des nach Abdestilliren des Alkohols erhaltenen Rückstandes gewann. Die Collinsonia ist in den Wäldern Kanadas einheimisch und wurde zuerst im Jahre 1735 von John Bartrum an Peter Collinson, einen englischen Botaniker, gesandt, zu dessen Ehren sie ihren Namen erhielt. Der harzartige Körper hat Aehnlichkeit mit Scammonium. Das knotige und knollige Rhizom ist steinhart, von gelbbrauner Farbe und hat eine dünne Rinde. Es schmeckt widerlich kratzend. Der Holzteil ist weisslich. Das Rhizom soll arzneiliche Anwendung finden gegen Hämorrhoiden und andere Krankheiten des Mastdarms, Kopfweh, Verdauungsbeschwerden, Phthisis und Herzschwäche.

Usunify, eine Knolle einer zu den Labiaten gehörenden Pflanze *Plectranthus Coppini,* wird im Sudan als Nahrungsmittel wie bei uns die Kartoffel verwendet. Die Usunify-Knollen sind schwarz, ellipsoidisch und an den Enden mehr oder weniger abgerundet. Da die Knolle tropisches Klima verträgt, so kann dieselbe in solchen Ländern mit Erfolg angebaut werden, wo unsere Kartoffel nicht gedeiht. Der Geschmack der Knolle ist sehr angenehm; der Nährwerth ist, da sie sehr mehlreich ist, hoch[1]).

Ad. F. Moller[2]) macht auf das Oel von *Persea gratissima Gaertn.*, das sog. Avocadoöl, aufmerksam, welches für die deutschen Kolonien, besonders Kamerun, von Interesse sein kann. Der Avocadbaum wurde in St. Thomé um 1865 eingeführt, er wächst sehr rasch und wird 8 m hoch. Die Früchte sind gross, birnförmig und von grüner Schale bedeckt; sie werden von den Negern sehr gern genossen. Das in den Samen enthaltene Oel wird in Amerika in beträchtlichen Mengen zur Seifenfabrikation verwendet.

Ueber den Zeylon-Zimmt machte C. Hartwich[3]) einige neue Mittheilungen bezüglich deren auf das Original bezw. das ausführliche Referat in der Apoth. Ztg. verwiesen sei.

Lichenes.

Ueber die Kohlehydrate des Carrageen-Mooses; von J. Sebor[4]). Verf. hat die Zuckerarten des Carrageen-Schleimes zu bestimmen versucht. Nach seinen Untersuchungen kann man den Schleim für ein complicirtes, aus Galaktose, Glukose und Fruktose gebildetes Kohlehydrat halten, welches nur durch eine geringe Menge von Pentosan (vielleicht Xylan) verunreinigt ist. Die Zuckerarten sind jedoch nicht in dem Verhältnisse zugegen wie in der Raffinose. Ob es sich hier um ein Gemisch von Galaktan

1) Apoth.-Ztg. 1900, 431. 2) Tropenflanzer 1900, S. 36.
3) Vierteljahrschr. d. Naturf. Ges. in Zürich, Sonderabdr. XLV, 1900; Apoth.-Ztg. 1900, 502.
4) Oesterr. Chem.-Ztg. 1900, S. 441.

mit Glukosan und Fruktosan oder um ein gemischtes, aus allen drei Zuckerarten bestehendes Kohlehydrat handelt, lässt sich nicht entscheiden, indessen scheint auf Grund des Vorkommens des Schleimes als körniger Zellinhalt, seiner Unlöslichkeit in Wasser und der Fähigkeit, mit diesem dem Stärkekleister ähnliche kolloidale Flüssigkeiten zu bilden, sowie auf Grund seiner Spaltbarkeit in dextrinartige Substanzen die Annahme nicht allzu gewagt zu sein, es sei ein der Stärke ähnlicher, pflanzlicher Reservestoff von sehr bedeutender Molekulargrösse, an dessen Aufbau sich alle drei Zuckerarten beteiligen.

Vorkommen von Erythrit in Trentepohlia Jolithus. Während das Vorkommen von Erythrin, einer Verbindung des Erythrits mit Orsellinsäure, beziehungsweise Lecanorsäure, in Pflanzenkörpern, und zwar in verschiedenen Flechtenarten bereits mehrfach constatirt wurde, ist freier Erythrit bisher nur in Protococcus vulgaris aufgefunden worden. M. Bamberger und A. Landsiedl[1]) erhielten den Letzteren nunmehr auch aus Trente pohlia Jolithus (mit ihrem älteren Namen Chroolepus Jolithus), als sie diese Flechte im Extractionsapparate mit Aether extrahirten. Hierbei schieden sich im Kolben Anfangs bräunlich gefärbte und krümlige, später fast rein weisse Krystallkrusten ab, aus denen durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Eisessig schliesslich vollkommen wasserhelle Krystalle von sehr süssem Geschmack erhalten wurden. Dieselben schmolzen bei 118°, verbrannten beim Erhitzen auf dem Platinbleche unter Hinterlassung von sehr wenig Kohle und lieferten, der Elementaranalyse unterworfen, ein Ergebniss, welches mit den aus der Formel $C_4H_{10}O_4$ berechneten Werthen vollständig übereinstimmte. Hierdurch, sowie durch die physikalischen Eigenschaften der Krystalle und des Tetraacetylproductes derselben war ihre Identität mit Erythrit erwiesen.

Liliaceae.

Aloë. Als neue Handelssorte wurde in diesem Jahre in London die Uganda-Aloë an den Markt gebracht, welche sich von sehr guter Qualität erweist, in ihrem Aeusseren aber mehr den Charakter der Leberaloë zeigt. Der für diese neue Uganda-Aloë in London bezahlte Preis war im Uebrigen auch ein so unverhältnissmässig hoher, dass dieselbe als Ersatz der Cap-Aloë nicht in Betracht kommen kann. Das D. A.-B. IV lässt die von afrikanischen Arten der Gattung Aloë gewonnene Droge zu, während das D. A.-B. III nur die Aloëarten des Caplandes erwähnte. Da indessen eine glasglänzende, in durchsichtige Splitterform zerbrechende Aloë beschrieben wird, so kommen als Pharmacopoewaare auch jetzt eigentlich nur die harten Cap-Aloësorten in Betracht. Eine schwache Gelbfärbung des siedenden Chloroforms durch Aloë ist jetzt zugelassen, auch einige Identitätsreactionen

1) Monatsheft f. Chem. 1900, VI.

sind neu aufgenommen. Anstatt mit 10 Th. siedendem Wasser sollen 5 Th. Aloë mit 60 Th. eine fast klare Lösung geben. Die Lösung in 5 Th. Weingeist wird jetzt durch Erwärmen hergestellt, damit dieselbe indessen auch nach dem Erkalten klar bleibt, müsste eigentlich ein Filtriren der heissen Lösung noch vorgeschrieben sein. Die Forderung einer Minimalausbeute an trockenem Extract wäre auch am Platze gewesen [1]).

Für die Erkennung von Aloïn bezw. für den Nachweis kleiner Mengen von Aloë gab E. Schaer [2]) im Verlauf seiner weiteren Studien über die Natur der Klunge'schen Aloëreaction folgenden praktisch-werthvollen Hinweis: Aloïn, in Schwefelsäure gelöst, wird durch Bleisuperoxyd, Mangansuperoxyd, Ceroxyd, Permanganat, Wismuthnitrat und Ferricyankalium unter Entstehung der Aloïnrothfärbung verändert, während sich dagegen Ammonmolybdat, Wolframsäure, Titansäure und selenige Säure indifferent verhalten. Aloïn, in Chloralhydrat gelöst, wird durch Jodsäure, Ceroxyd (in beiden Fällen sehr schön und intensiv), ebenso durch Bleisuperoxyd und Mangansuperoxyd, sowie durch Permanganat und durch Platinmohr geröthet, wogegen mit Wismuthnitrat, Wolfram- und Titansäure, sowie seleniger Säure keine deutliche Wirkung eintritt. Es erscheint somit keineswegs ausgeschlossen, wenn auch nach dem üblichen Gange der Untersuchung meist unwahrscheinlich, dass gelegentlich eine Verwechslung von Farbreactionen des Aloins mit ähnlichen Reactionen gewisser Alkaloïde vorkommen kann.

Die Sansevierafaser wurde von Axel Preyer [3]) eingehend beschrieben. Das Untersuchungsmaterial war ihm von O. Warburg und Gürke geliefert worden. Die Pflanzen der Gattung Sanseviera, welche zur Familie der Liliaceen und der Unterfamilie der Dracaenoïdeae gehört, haben kurze, dicke Rhizome, oft mit Ausläufern, flache oder rundliche, feste, fleischige Blätter, einen aus Blüthenbüscheln zusammengesetzten traubigen Blüthenstand und eine ein- bis dreisamige Frucht mit fleischiger Samenschale. In Afrika kommen zahlreiche Sanseviera-Arten vor; die häufigste Art ist S. guineensis Willd., welche auch in St. Thomas, Jamaika, Trinidad cultivirt wird. In Niederländisch-Indien werden neben S. zeylanica die Fasern der in den Jungles wild wachsenden S. latifolia von den Eingeborenen verwendet. Sämmtliche Arten liefern Fasern, besonders sind diejenigen von S. guineensis, zeylanica, longiflora, zylindrica und Ehrenbergii brauchbar. Die Fasern sind enthalten in den Blättern der Pflanze; sie durchziehen der Länge nach, annähernd parallel und vielfach sehr dicht aneinander gelagert das Innere des dicken Blattes und sind umgeben und miteinander verbunden durch schwammiges saftreiches Parenchym. Die Länge der isolirten Fasern ist je nach der Pflanzenart verschieden: 0,80 bis 1,50 m. Die Farbe ist bei

1) Caesar und Loretz, Geschäftsber. 1900, Sept.
2) Arch. d. Pharm. 1900, 4. 3) Tropenpflanzer 1900, S. 18.

guter Qualität weiss bis bräunlich-weiss, bei geringerer hellbraun. Die Fasern sind meist straff und schlicht, seltener kräuselnd. Sie dienen in der Pflanze zur Festigung und zum Schutz der Nahrung und Wasser führenden Mestombündel. Ihre Dicke ist sehr wechselnd: zwischen 0,075 und 0,210 mm in völlig trockenem Zustande. (Die Anatomie der Blätter von Sanseviera sowie der einzelnen Stereomzellen, aus denen die Faser zusammengesetzt ist, wird an der Hand mikroskopischer Bilder eingehend beschrieben.) Deutliche Unterscheidungsmerkmale für die einzelnen Arten von Sanseviera aufzufinden, ist bisher nicht gelungen. Zur Beurtheilung der praktischen Brauchbarkeit der Sansevierafaser wurde die Quellungsfähigkeit, Zugfestigkeit, Dehnbarkeit und Sprödigkeit der verschiedenen Proben untersucht. Es liefern nicht alle Arten der Gattung Fasern, welche den Ansprüchen der europäischen Fabrikation genügen, aber einige dieser Arten sind wohl schon jetzt im Stande, werthvolle Materialien zu produciren. Der Manilahanf steht unübertroffen da, aber am nächsten kommt ihm die durch ihre Länge und Zugfestigkeit ausgezeichnete Faser von Sanseviera longiflora, welche dem Sisalhanf erheblich überlegen ist. Ganz besonders scheint Deutsch-Ost-Afrika in seinen trocknen Theilen für den Anbau dieser Pflanze (auch vielleicht der S. cylindrica geeignet, und es sollte bei der Neuanlage von Sisalpflanzungen wohl erwogen werden, ob nicht mindestens ein Theil des Feldes vorheilhafter zur Production des afrikanischen Bogenstranghanfes bestimmt wird. Auf diese Weise würde eine bessere Qualität des Faserstoffes erzeugt und die Verwendbarkeit desselben noch erhöht werden. Vom Verfasser in Ceylon vorgenommene Untersuchungen von S. zeylanica haben bewiesen, dass der Nutzungswerth dieser Art erheblich geringer ist, als derjenige von S. longiflora. Letztere Art wird auch in Amerika (Süd-Florida) angebaut.

Linaceae.

Die zweckmässigste Form des Leinsamenpulvers besteht nach den experimentellen Versuchen von Carles[1]) aus den entölten, gestossenen Leinsamen. Dieselben saugen im Vergleich zu anderen Leinsamenpräparaten die grösste Menge Wasser auf. Ihnen gleich kommen in dieser Beziehung die gepulverten Samenschalen, deren Anwendung aber natürlich zu theuer sein würde. Darauf folgen die gewöhnlichen, gepulverten ganzen Leinsamen. Von Letzteren braucht man 150 grm zu 600 ccm Cataplasma, von den entölten Samen dagegen nur 100 grm. Am wenigsten geeignet erscheinen die von den Schalen befreiten, gepulverten Samenkerne.

---

1) Schweiz. Wschr. f. Chem. u. Pharm. 1900, Nr. 10.

Loganiaceae.

Ueber giftige und unschädliche Strychnos-Arten machte E. Gilg [1]) weitere interessante Mitteilungen denen das Folgende entnommen sei. Die Art, welche in Europa zuerst bekannt wurde, war Strychnos Nux vomica L. Lange im Gebrauche sind auch die sog. Ignatius-Bohnen von Strychnos-Ignatii Berg. Die Samen dieser beiden Arten enthalten Strychin und Brucin. Zahlreiche Arten der Gattung Strychnos in Südamerika liefern das Pfeilgift Curare. In Java und Borneo wird von Strychnos Tieute Lech. ein Pfeilgift bereitet. Erst in neuerer Zeit sind auch Einzelheiten über die Giftwirkungen von Strychnos-Arten Afrikas bekannt geworden. Baillou berichtete 1879 über Strychnos Icaja von Gabun, deren Rinde bei Gottesurteilen Verwendung findet. Aus dem oberen Kongo hat Verf. vor kurzem Strychnos Kipapa Gilg beschrieben, deren Rinde wohl dasselbe Gift enthält wie Strychnos Icaja Baill. Das Gift wirkt in geringer Menge eingenommen berauschend, in stärkeren Dosen als Vomitiv, oder aber der Tod tritt sehr bald unter furchtbaren Konvulsionen ein. Der Unterschied in der Wirkung dieser afrikanischen und der genannten amerikanischen, resp. malayischen Arten von Strychnos ist ein sehr interessanter. Bei allen diesen Arten wird das Gift aus der Rinde gewonnen, das Curare-Gift wirkt aber nur in Wunden gebracht, während es vom Magen aus kaum Schaden erregt, die genannten afrikanischen Arten wirken dagegen innerlich gegeben. Manche Strychnosarten, deren Samen Gift enthalten, führen dasselbe Gift auch in den Zweigen und Wurzeln, z. B. Strychnos Nux vomica L. Andere Arten wieder enthalten in den verschiedenen Theilen ihres Vegetationskörpers verschiedenartige Bestandtheile. Von den afrikanischen Arten liefern einige sicher starke Gifte in der Rinde und in den Früchten, andere geben in ihren Früchten ein sehr beliebtes, wie säuerliche Orangen schmeckendes Obst. Alle aus Ostafrika bisher bekannt gewordenen Arten aus der Verwandtschaft der nur auf Madagaskar einheimischen Strychnos spinosa Lam. scheinen essbare Früchte zu besitzen. Eine derselben, Strychnos Volkensii Gilg ist wie die meisten hierher gehörigen Arten wenigstens während eines bestimmten Vegetationsalters durch Dornen ausgezeichnet. Die grossen, verhältnissmässig wenigen Samen liegen in einer reichlichen, fleischigen Pulpa, die einen angenehmen Geschmack besitzt. Strychnos cerifera Gilg, hat kirschenähnliche, einsamige, ebenfalls essbare Früchte. Obgleich die letzteren mit den Früchten von Strychnos Volkensii Gilg gar keine Aehnlichkeit besitzen, werden doch beide von den Eingeborenen mit den Namen „Mtonga“ oder „Tonga“ bezeichnet. In Huilla (Westafrika) kommen ausser vielen anderen zwei Strychnosarten vor, die einander ganz ausserordentlich ähnlich sind und von denen die eine, Strychnos cocculoïdes Beck., ein viel gegessenes Obst liefert, während die andere, Strychnos De-

1) Ber. d. Dtsch. pharm. Ges. 1900, S. 133, Apoth. Ztg. 1900, 387 Abbldg.

kindtiana Gilg, stark giftig ist. Der Genuss einer halben Frucht der letzteren Art führt sicher den Tod eines Menschen herbei. Gazellen, welche die Blätter der jungen Sträucher von Str. Dekindtiana Gilg fressen, sterben fast augenblicklich. Thoms, welcher das geringe Material von Stamm- und Wurzelrinde, von Frucht und Samen, untersuchte, konnte in der Fruchtschale, in der Wurzel- und Stammrinde nur bitter schmeckende Körper feststellen, welche als Strychnin und Brucin nicht anzusehen sind.

Ueber die Zusammensetzung des Sameneiweisses der Ignatiusbohne und Brechnuss berichteten Bourquelot und Laurent[1]). Es enthält bei beiden Pflanzen, wie das der früher untersuchten Leguminosen, ein Gemisch aus Mannan und Galactan. Hier ist aber die Menge des Galactans grösser als bei jenen, wie sich aus der in den Hydrolyseflüssigkeiten vorhandenen Menge Galactose ergiebt. Namentlich ist dieses bei der Brechnuss der Fall. Aus beiden Samen erhält man sehr leicht krystallisirte Galactose, und zwar mehr als aus Milchzucker.

Lycopodiaceae.

Zur Prüfung von Lycopodium, wie sie im D. A.-B. IV vorgeschrieben wird, äusserten sich Caesar und Loretz[2]) dahin: Das D. A.-B. IV hat Lycopodium unverändert und auch mit dem seitherigen Aschegehalt von 5 pCt. wieder aufgenommen. Es begeht dabei aber wie seine Vorgängerinnen insofern eine Ungenauigkeit, als es beim Schütteln mit Wasser und Chloroform die Forderung stellt, dass Lycopodium Nichts an diese Flüssigkeiten abgeben soll; wenn aber ein Aschegehalt bis zu 5 pCt. gestattet ist, so scheiden sich solche Körper, die den Aschegehalt des Lycopodiums bedingen (wie Sand, Staub, Erde usw.) in den Flüssigkeiten beim Schütteln auch ab und zeigen sich als Bodensatz. Sobald also ein nennenswerther Aschegehalt überhaupt zulässig ist, so wird derselbe in Wasser oder Chloroform beim Schütteln sich entsprechend auch immer abscheiden. In den von uns untersuchten besseren Lycopodiumparthieen fanden wir den Aschegehalt fast durchweg zwischen $1^1/_2$—3 pCt. und haben wir eine Verunreinigung mit Stärke auch bei sämmtlichen Eingängen nicht konstatiren können, trotzdem wir die Prüfung nicht blos mikroskopisch, sondern auch vermittelst Jodwasser vornehmen liessen. Bei letzterer Prüfung darf Lycopodium mit Wasser geschüttelt durch Jodwasser keine Blaufärbung, sondern nur eine Gelbfärbung des Lycopodiums hervorrufen oder nach dem Kochen des Lycopodiums mit Wasser darf letzteres durch Jodwasser nicht blau gefärbt werden."

1) Chem. Ztg. 1900, 502.
2) Caesar u. Loretz, Geschäftsber. 1900 Sept.

Magnoliaceae.

Zur anatomischen Unterscheidung der Früchte von Illicium religiosum Siebold und Illicium verum Hooker fil. Bekanntlich gründet E. Collin seine Unterscheidung zwischen Sternanis und Sikkimi auf die Anatomie der Fruchtstiele. Dieselben sind beim Sternanis durch die Gegenwart der bekannten mehr oder minder verdickten Astroskleretden im Rindengewebe und im Mark gekennzeichnet. Die Epidermis des Fruchtstieles besteht aus grossen vieleckigen Zellen, welche von einer stark gestreiften Cuticula bedeckt sind. Die Fruchtstiele von Illicium religiosum kennzeichnen sich durch fast vollständige Abwesenheit der Sklereïden im Rindengewebe und im Mark; ausserdem sind die Epidermiszellen der Fruchtstiele in der Längsrichtung gestreckt und die Cuticula derselben ist kaum gestreift. Nach den Untersuchungen von W. Lenz[1]) kann jedoch zur Unterscheidung dieser Illiciumarten auch die Verlängerung des Fruchtstieles, die Columella, die an jeder Frucht wohl erhalten und an welcher die Carpelle ringsum sitzen, dienen. Die Columella von Illicium verum endigt meist breit in der Höhe der Carpellränder, die von Illicium religiosum dagegen mehr spitz schon unterhalb derselben. Im Querschnitt besitzt Illicium religiosum in der Nähe seiner oberen, in die Carpelle einliegenden Gefässbündel einen Belag aus starkwandigen, kreisrunden Zellen, die im Längsschnitt Tüpfel zeigen. Fehlt dieser Belag, so treten häufig dafür meist einerseits spindel-, andererseits keulenförmig gestaltete, kleine, einfache Sklereïde auf; bei Illicium verum konnten derartige Beläge nicht beobachtet werden. Die eigentlichen Sklereïde der Columellen der beiden Fruchtarten sind jedoch am charakteristischsten. Bei Illicium verum sind dieselben sehr unregelmässig, riesig, die sonderbarsten Ausstülpungen, spitze und kugelförmige, gerade und krumme Hörner und Ausläufer bildend, während dieselben bei I. religiosum sich schön morgensternförmig zeigen. Die Schnitte werden am besten mit trockenem Messer aus Material gewonnen, welches in einer Mischung aus gleichen Gewichtstheilen Glycerin, Spiritus und Wasser eingeweicht war und unmittelbar vor dem Schneiden oberflächlich abgetupft ist.

Malvaceae.

Nach einer Mittheilung von N. Orlow[2]) über die *Zusammensetzung der Radix Althaeae* soll in derselben ein Körper enthalten sein, welcher dem Lecithin ähnlich ist. Er ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Petroleumäther, enthält Phosphorsäure und giebt mit Platinchlorid eine Verbindung, die 5,31 % Platin enthält. Betaïn hat der Verfasser schon früher in der Altheewurzel gefunden.

---

1) Arch. der Pharm. 1899, 241. 2) Farmaz. Journ. 1900, S. 1.

Melanthiaceae.

Abscheidung und Bestimmung von Colchicin. Von Gordin und Prescott.[1]) Die Abscheidung von Colchicin macht wegen der leichten Zersetzlichkeit dieses Körpers durch Säuren sowohl wie durch Alkalien grosse Schwierigkeiten. Das beste Extractionsmittel ist heisser Alkohol. Störend wirkt hierbei auch das Oel, welches emulsionsartig gebunden wird und sich schwer entfernen lässt Durch Behandeln der wässerigen, ölhaltigeh Alkaloïdlösung mit Petroleumäther lässt sich auch diese Unannehmlichkeit umgehen. Das Colchicin wird entweder gewichtsanalytisch oder volumetrisch — durch Verseifen des Alkaloïds mit Kalilauge und Rücktitration mit Säure unter Anwendung von Phenolphthaleïn als Indicator — bestimmt. Zur Bestimmung des Alkaloïdgehaltes in Bulbus oder Semen Colchici verfährt man in folgender Weise: 25,0 g der gepulverten Droge werden zwei Stunden lang mit 95%-igem Alkohol im Soxhlet'schen Apparat extrahirt. Man destillirt dann den Alkohol vollständig ab und spült den öligen Rückstand mittelst etwa 10 cc heissen Wassers in einem kleinem Scheidetrichter. Man fügt dann 2 bis 3 ccm Petroleumäther hinzu, schüttelt um und lässt 15 bis 20 Minuten stehen. Die ölhaltige Schicht schwimmt dann auf der wässerigen Flüssigkeit. Letztere lässt man — ohne zu filtriren — in ein Kölbchen von 100 cc Inhalt abfliessen und spült die Trichterröhre mit kleinen Mengen Wasser nach. Zu dem Inhalt des Scheidetrichters setzt man weitere 10 cc Wasser hinzu, schüttelt kräftig um, lässt den gesammten Inhalt in eine kleine Schaale fliessen, verdampft durch gelindes Erwärmen der Schaale den Petroleumäther, bringt dann deren Inhalt wieder in den Scheidetrichter zurück, setzt wieder 2 bis 3 cc Petroleumäther hinzu, schüttelt um und lässt nach Trennung der Flüssigkeitsschichten die wässerige Lösung in das Messkölbchen fliessen. Durch öftere Wiederholung dieser Operation wird die ganze Alkaloïdmenge gewonnen, ohne dass Spuren davon von dem Oel zurückbehalten werden. Um sich zu überzeugen, dass sich kein Alkaloïd mehr in dem Oel befindet, kann man das letzte Waschwasser nach dem Filtriren und Ansäuern mittelst Mayers oder Wagners Reagenz auf einen etwaigen Alkaloïdgehalt prüfen. Die trübe wässerige Alkaloïdlösung füllt man mit Wasser auf 100 cc auf, setzt 1 bis 2 g Talkum hinzu, schüttelt kräftig um und filtrirt durch ein trocknes Filter. Von dem klaren Filtrat bringt man 80 cc = 20,0 g Droge in einem Scheidetrichter, schüttelt dreimal mit Chloroform aus, filtrirt die Chloroformauszüge durch ein kleines Filter in ein Kölbchen, destillirt das Chloroform ab, setzt dann zu dem Rückstand 10 cc Wasser hinzu und erwärmt $1^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbade unter gleichzeitigem Einblasen eines Luftstromes auf die Oberfläche der Flüssigkeit. Das Colchicin kann nun gewichtsanalytisch oder

1) Pharm. Rev. 1900; durch Apoth. Ztg. 1900, 524.

maassanalystich oder nach beiden Methoden zugleich — behufs der Controlle — bestimmt werden. Zur Entfernung des Wassers leitet man einen Luftstrom in das Gefäss, bis alle Feuchtigkeit verschwunden ist, und trocknet im Vacuum oder über Schwefelsäure, um dann das Alkaloïd zur Wägung zu bringen. Zur maassanalytischen Bestimmung kocht man das Alkaloïd zwei Stunden lang mit n/40-Kalilauge am Rückflusskühler, verdünnt nach dem Abkühlen auf etwa 100 cc mit Wasser und titrirt den Ueberschuss an Kalilauge mit n/40-Salzsäure unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indicator zurück. Durch Division der verbrauchten cc n/40-Kalilauge mit 20 erhält man den Procentgehalt der Droge an Alkaloïd.

Meliaceae.

Arzneilich wichtige Meliaceenrinden behandelte Wilhelm Mitlacher[1]) in einer Arbeit über die vergleichende Anatomie einiger medicinisch verwendeter Meliaceenrinden, welche jetzt abgeschlossen vorliegt. Zur allgemeinen Charakteristik der Meliaceenrinden giebt Verf. an, dass für dieselben ebenso wie bei den Blättern das Vorkommen von Secretzellen bezeichnend ist, die durch Gestalt oder Inhalt oder Beides von dem übrigen Parenchym oft sehr auffallend abstechen. Neben Oel oder Harz scheint eine schleimige oder gummiähnliche Masse den Inhalt zu bilden. Secundäres Periderm und infolge dessen mehr oder weniger starke Borkebildung, sowie ein Steinzellenring an der Grenze zwischen Mittel- und Innenrinde waren bei allen untersuchten Arten typisch. Die Innenrinde zeigte tangential geordnete Bastbündel, die stets von Krystallkammerfasern begleitet waren. Im Bastparenchym verliefen in tangentialer Richtung kollabirte Siebröhrenstränge. Kalkoxalat war immer, Amylum meistens vorhanden. Eine systematische Unterscheidung der Rinden wird nach Ansicht des Verf. am zweckmässigsten aufgebaut auf das Verhältniss von Weichbast zu Hartbast, auf die Gestaltung des letzteren und auf das Vorkommen von Steinzellen. Auf diese allgemeinen Merkmale folgt die pharmakognostische Beschreibung der einzelnen Rinden, wobei zuerst das makroskopische Aussehen geschildert und dann der anatomische Bau ausführlich erörtert und z. Th. durch Abbildungen erläutert wird. Der Verf. behandelte dabei folgende medicinisch benutzte Meliaceenrinden: Cortex Meliae Azedarach, Cortex Azadirachtae (Azadirachta Indica J. Melia Azadirachta L.), Cortex Cedrelae febrifugae, Cortex Cedrelae Brasiliensis, Cortex Soymidae (Soymida febrifuga J.), Cortex Mahagoni (Swietenia Mahagoni L.), Cortex Swieteniae (Senegalensis Derf.), Cortex Guareae trichiloïdes, Cortex Cocillanae (von einer nicht genau bekannten Guareaart stammend).

Analyse der Früchte des Mkomavibaumes (Carapa) aus dem

1) Ztschr. d. Allg. Oester. Ap.-V. 1900, No. 18—20.

Rufidji-Delta in Deutsch-Ostafrika; von H. Thoms[1]) Die frischen Kerne der Früchte des Mkomavibaumes, welche Thoms vom Colonial-Wirthschaftlichen Komitee erhielt, zeigten einen stark bitteren Geschmack und enthielen 45,2 % Wasser, 1,11 % Asche und 0,337 % Fett. Zur Isolirung des Bitterstoffes wurden die bei gelinder Wärme getrockneten Kerne pulverisirt und mit Chloroform ausgezogen. Es hinterblieb ein gelber, harziger Rückstand, der zur Entfernung des Fettes mit Ligroïn behandelt wurde. Der Rückstand löste sich mit Leichtigkeit wieder in Chloroform; auf Zusatz von Benzin zur Chloroformlösung schied sich ein amorpher, rein weisser Niederschlag aus, der zu einem weissen, leicht zerreiblichen und stark bitter schmeckenden Pulver eintrocknete. Dieser Bitterstoff, den Thoms mit dem Namen **Mkomavin** belegte, schmilzt bei 110—111° und färbt sich auf Zusatz von konz. Schwefelsäure blutroth. Mit alkoholischer Salzsäure gekocht und mit Wasser verdünnt, scheidet sich beim Erkalten ein ebenfalls stark bitter schmeckender Körper vom Schmp. 97—98° ab. In dem mit Aether ausgeschüttelten Filtrat, das mit Soda neutralisirt wurde, konnte mit Fehlingscher Lösung Zucker nicht nachgewiesen werden. Eine Glykosidnatur des Mkomavins war also nicht festzustellen. Stickstoff enthielt der Körper nicht. Da es bisher nicht gelang, denselben in krystallinische Form zu bringen, so wurde von einer Elementaranalyse Abstand genommen.

Moraceae.

Eine Arbeit über den *Milchsaft von Ficus elastica* veröffentlichte Axel Preyer[2]). Der Saft wird wie derjenige anderer Kautschukbäume durch Einschnitte in die Rinde älterer Stämme gewonnen. Alle Theile des Baumes führen Milchsaft, aber von wechselnder Beschaffenheit: je näher der Wurzel er ausfliesst, um so dickflüssiger ist derselbe, in den grünen Zweigtheilen und in den Blättern dagegen enthält er mehr Wasser. Die Milch ist in der Pflanze in Röhren eingeschlossen, bestehend aus sehr langen von elastischen Cellulosewandungen gebildeten, annähernd cylindrischen Zellen, welche besonders zahlreich im Rinden- sowie im Markparenchym angetroffen werden, im Holztheil und in der Epidermis aber fehlen. Sie reichen von den Wurzeln bis zu den jüngsten Vegetationsspitzen. Die Milchröhren von Ficus elastica zeigen niemals eine Querwand oder Rudimente einer solchen, sondern verlaufen im zweiglosen Stamm ungetheilt und ununterbrochen in der Längsrichtung ziemlich parallel neben einander. An den Zweig- und Blattansatzstellen zeigen sie einen abweichenden Verlauf, in dem sie sich in zwei bezw. mehr Arme theilen; eine Anastomose der einzelnen Röhren konnte jedoch in keinem Falle nachgewiesen werden. Der in den Schläuchen des lebenden Gummibaumes enthaltene Milchsaft ist eine undurchsichtig weisse, wässerige Flüssigkeit, die der thierischen Milch in viel-

1) Tropenpflanzer 1900, S. 436. 2) Ebenda S. 24.

facher Beziehung sehr ähnlich ist. Der pflanzliche Saft ist wie jene eine Emulsion von in Wasser gelösten Milchkörperchen, die aber keineswegs Fetttröpfchen sind. Der Gehalt der Kautschukmilch an Trockensubstanz ist je nach dem Pflanzentheil, welchem die Milch entnommen wurde, verschieden. In frischem Zustande reagiert die Kautschukmilch neutral. Durch Zusatz von Alkohol beim Kochen ohne oder mit Säuren wird sie coaguliert. Die ausgeschiedene Substanz ist weiss, amorph oder elastisch, während die Flüssigkeit zwar noch trübe, aber nicht milchig erscheint. Das wässerige Medium, von dem die Milchkörperchen umgeben sind, ist an und für sich klar und farblos. Es enthält Eiweisssubstanzen gelöst, welche durch Alkohol, durch Säuren oder durch Kochen in fester Form ausgeschieden werden. Ueber die chemische Natur dieser Eiweissverbindungen ist nichts Sicheres bekannt. Die in der Flüssigkeit suspendirten Milchkörperchen sind kugelrund, farblos, stark lichtbrechend und haben eine glatte Oberfläche. Sie stellen ölig-flüssige Tropfen vor welche unter bestimmten Umständen (z. B. beim Eintrocknen) fest werden. Das spezifische Gewicht der Milchkörperchen ist etwas geringer als das des umgebenden Wasser, deshalb scheiden sie sich zuweilen schon beim Stehen des Saftes (besser beim Auflösen von Salzen in dem Safte oder beim Centrifugiren) als weisser Crême ab. Ihrer chemischen Zusammensetzung nach bestehen die Milchkörperchen aus allen denjenigen Substanzen, welche beim Eintrocknen als Kautschuk und Harze gewonnen werden; ausserdem ist aromatisches Oel vorhanden. Sie enthalten wahrscheinlich eine Substanz, die mit dem Kautschuk zwar chemisch verwandt (vielleicht isomer), aber nicht identisch ist und erst durch chemische Umsetzung zu festem Gummi elasticum wird. Die einzelnen Körperchen sind von einer Hülle umgeben, die in der Hauptsache aus Eiweiss von mehr oder weniger schleimiger Consistenz besteht. Dieses Eiweiss ist sehr wahrscheinlich mit dem in der wässerigen Flüssigkeit gelösten nicht identisch. Die Erscheinungen der Coagulation des Milchsaftes wurden vom Verfasser eingehend beobachtet und beschrieben. Die Ansicht Biffens [1]), dass zum Zustandekommen der Coagulation die Gegenwart des gelösten Eiweisses, also die Verkittung durch die aus der Flüssigkeit gefällten Eiweisskügelchen, unbedingt nothwendig sei, wird widerlegt durch die Thatsache, dass die Milchkörperchen in einigen Agglomeraten auch zusammenfliessen und fest werden, wenn zufällig keine der aus der Lösung gefällten Eiweisstheilchen an ihnen haften. Zweifellos wird aber die Coagulirung des Milchsaftes durch die Fällung des gelösten Eiweisses sehr beschleunigt. Für die praktische Bereitung des Kautschuk ist es jedoch von Wichtigkeit, die Fällung der Eiweisssubstanzen möglichst zu vermeiden und statt dessen das Zusammenfliessen der Milchkörperchen zu begünstigen. Der Verfasser hat dieses Ziel durch siedende Ameisensäure zu erreichen versucht. Bezüglich der physiologischen Function des Milchsaftes

1) Anal. of botany 12. S. 165.

in den Pflanzen äussert sich der Verfasser dahin, dass die Ansicht, die Pflanzenmilch sei nur ein zum Verschliessen geeignetes Sekret, vertrete also nur die Stelle des Harzes, mindestens keine definitive sei. Ob dieser Saft aber etwa eine Rolle bei der Ernährung des Organismus spielt und welche, darüber müssen specielle Untersuchungen Aufschluss geben. Im Laufe seiner Untersuchungen machte der Verfasser die Beobachtung, dass Alkanin-Essigsäure eine brauchbare Harzfärbung, nicht aber, wie Chimani angiebt, eine Kautschukfärbung erzeugt. Chemisch reiner Kautschuk wurde in dem genannten Reagenz auch nach längerer Einwirkung nicht röthlich, sondern blieb weiss.

Myricaceae.

Die chemische Zusammensetzung von Cera japonica, dem bekannten Japantalg, haben Geitel und v. der Want[1]) erneut festzustellen versucht. Sie fanden dabei, dass die Konstanten der einzelnen Kuchen grosse Schwankungen zeigten. Es lagen die Säurezahlen zwischen 21,7 und 32,6, die Verseifungszahlen zwischen 217,5 und 237,5, die Jodzahl war 8,3—8,5 und die Menge des Unverseifbaren 1,48—1,63 %. Die Gesammtfettsäure 90,62 bis 90,66 % und die aus der Differenz bestimmte lösliche Fettsäure 4,66—5,96 %. Die löslichen Fettsäuren bilden ein Fettsäuregemenge, dessen Entstehung voraussichtlich der Einwirkung stark oxydirender Bleichmittel zuzuschreiben ist. Aus den unlöslichen Fettsäuren wurde eine bei 117° schmelzende, voraussichtlich der Bernsteinsäurereihe angehörende Japansäure $C_{20}H_{40}(COOH)_2$, sowie Palmitinsäure und Oelsäure isolirt. Stearin- und Arachinsäure konnten nicht nachgewiesen werden. Als Alkohol wurde reines Glycerin gefunden; das Japanwachs ist demnach richtiger als Japantalg zu bezeichnen.

Myrtaceae.

Ueber die Königsnelken, eine interessante Missbildung der Gewürznelken; von C. Hartwich.[2]) Durch Wijsmann in Leiden kam Hartwich in den Besitz einer ganzen Menge sogenannter Königsnelken, die O. A. Uhlenbeck 1856 oder 1857 von der Insel Saparoea bei Amboina und Cerami mitbrachte. Bei den Königsnelken handelt es sich um Knospen und Blüthen des Gewürznelkenbaumes, die in verschiedener Weise deformirt sind. Bei den Abweichungen von dem normalen Bau der Nelken lassen sich drei Gruppen unterscheiden. 1. Im einfachsten Falle findet eine Vermehrung der Vorblätter statt, eine Abnormität, die sich häufig bei den Nelken findet. Wenn man nicht zu geringe Mengen der gewöhnlichen Droge durchsieht, so findet man hie und da Stücke, die ein oder zwei Vorblätter zeigen, die sich am

1) Journ. f. Prakt. Chem. 1900, Nr. 2 und 3.
2) Schweiz. Wochenschr. für Chem. u. Pharm. 1900, S. 473.

unteren stielförmigen Theil des Fruchtknotens entweder auf ein und derselben Höhe oder verschieden hoch inserirt finden. 2. Die zweite Gruppe umfasst Gewürznelken, bei denen sich Abnormitäten am Kelch und an der Blumenkrone finden, fast immer vereinigt mit Abnormitäten der ersten Gruppe. Diese Stücke fallen dadurch auf, dass sie innerhalb des normalen Kelches an Stelle des rundlichen, aus den zusammengeneigten Blumenblättern gebildeten Körpers einen braunen, harten, zugespitzten Körper erkennen lassen. Bei genauerer Untersuchung der letzteren findet man, dass zwei Fälle zu unterscheiden sind: a) In den seltenren Fällen besteht er aus 2 Blättern, die vor 2 normalen Kelchblättern stehen, und die daher als überzählige Kelchblätter zu bezeichnen sind. Verf. hat nie mehr als zwei gefunden. b) Sehr viel häufiger besteht der harte braune Körper aus 4 Blättchen, und diese stehen nicht vor den Kelchblättern, sondern alterniren mit ihnen, indessen gleichen sie bezüglich der derben, fast hornartigen Beschaffenheit völlig den Kelchblättern, wir haben sie also als zu solchen umgewandelte Kronblätter aufzufassen. Neben diesen Abnormitäten finden sich auch stets solche der ersten Gruppe, Vermehrung der Vorblätter, und zwar in höherem Maasse, als wenn diese allein auftreten. Bei allen Stücken waren die Ovula wohl ausgebildet. 3. Die dritte Gruppe zeigt die Missbildung viel weitergehend, die Vermehrung der Blättchen ist so erheblich, dass ein Unterschied zwischen Vorblättern, Kelchblättern etc. nicht zu erkennen ist, die ganze Knospe besteht aus spitzen Blättchen, lässt aber an der Spitze das harte, braune Körperchen der zweiten Gruppe erkennen. Erwähnt sei noch, dass nach Rumphius auf einem Baume immer nur Nelken derselben Beschaffenheit vorkommen. Nach dem Mitgetheilten ist es klar, dass wir in den Königsnelken einen nicht uninterressanten Fall der Vergrünung von Blüthen oder eine Antholyse vor uns haben, die dadurch zu stande kommt, dass die Blattorgane der Blüthe die Tendenz zeigen, sich in Laubblätter, in unserem speciellen Falle Vorblätter, umzuwandeln. Nebenher geht aber eine andere Missbildung, oder ist vielmehr bei der 1. Gruppe allein vorhanden, spielt aber bei den anderen Gruppen auch noch eine sehr erhebliche Rolle: das ist eine abnorme Vervielfältigung der Blattorgane, die man als Pleophyllie bezeichnet, sie betrifft die Vorblätter und die Kelchblätter. Die Staubblätter werden in keinem Falle in diese Missbildungen mit hineingezogen, sondern verkümmern mehr oder weniger.

Neue Eucalyptusarten hat Baker[1]) beschrieben, welche in den ostaustralischen Colonien vorkommen. Eucalyptus oreades ist ein hoher, schlanker Baum mit schmutzig-weisser Rinde. Die frischen Blätter lieferten 1,16 % ätherisches Oel vom specifischen Gewicht 0,8869. Das rectificirte Oel besitzt das specifische Gewicht 0,8646

1) Chem. and Drug. 1900.

und ist linksdrehend: — 25°6'. Es enthält kein Eucalyptol, aber sehr viel Phellandren neben wenig Eudesmol. Eucalyptus maculosa, Die frischen Blätter enthalten bis 1,06 % ätherisches Oel. Dasselbe enthält kein Phellandren, hingegen wurden geringe Mengen r-Pinen darin aufgefunden. Specifisches Gewicht des Rohöles = 0,9858, des rectificirten Oeles = 0,9075, mit 48 % Eucalyptol. Das ätherische Oel der dritten Art, Eucalyptus patentinervis, falscher Mahagonibaum, wurde noch nicht untersucht.

Der Alkaloïdgehalt javanischer Granatrinde wurde auf Veranlassung von H. Beckurts durch E. Ewers[1]) bestimmt. Die Untersuchung wurde nach der von Ewers[2]) ausgearbeiteten Methode vorgenommen (unter Anwendung von Jodeosin als Indicator an Stelle des früher vorgeschlagenen Methylorange). Es wurden folgende Werthe gefunden:

I: 0,97; II: 0,92; III: 0,98; IV: 0,95 % Alkaloïde.

Eine chemische Studie über Jambul, die Rinde und Samen von Syzygium Jambolanum DC. s. Eugenia Jambolana Lamarck[3]) veröffentlichte Charles Pottiez. Er konnte in dem Samenpulver 27,3 % Stärke nachweisen, ausserdem 0,88—0,92 % Jambo-Tannin, 1,85 % anorganische Bestandtheile, Quercit, harzige Stoffe und Zimmtsäure in geringer Menge.

Oleaceae.

Die Bildung des Oels in der Olive geht nach Untersuchungen von G. Spampani[4]) in den Zellen des Epicarps, besonders aber in denjenigen des Mesocarps vor sich. Die Gegenwart kleiner Mengen einer öligen Substanz im Protoplasma ist eine allgemeine Erscheinung, für welche die Olive ein besonders deutliches Beispiel giebt, die aber derselben nicht eigenthümlich ist. Das Oel ist nicht ein Degenerationsproduct des Protoplasmas, sondern die Oelbildung tritt während der günstigen Entwickelung desselben ein.

Orchidaceae.

Zubereitung von Vanille. Der Geruch der Vanille ist bekanntlich ursprünglich in den Schoten nicht vorhanden, sondern wird erst durch eine Art Gährungsprocess erzeugt. Die hierbei hauptsächlich zur Anwendung kommenden vier Methoden wurden von J. C. Sware[5]) beschrieben. 1. Verfahren in Guiana. Die Schoten werden in Asche gelegt, bis sie anfangen, runzelig zu werden. Sie werden abgewischt, mit Olivenöl bestrichen, am unteren Ende aufgehängt und an der Luft getrocknet. 2. Verfahren in Peru. Man taucht die Schoten in siedendes Wasser

1) Arch. der Pharm. 1900. S. 8. 2) d. Ber. 1899. 115.
3) Ann. de Pharm. 1899. S. 373.
4) Bull. Soc. Bot. Ital. 1899, S. 139.
5) Bull. of the Botanical Dep. Jamaica; d. Apoth. Ztg. 1900. 608.

und hängt sie dann 20 Tage lang an der Luft auf. Hierauf überstreicht man sie mit Ricinusöl und bindet sie in Bündel zusammen. 3. Verfahren in Mexico. Man lässt die Schoten, übereinander geschichtet, vor Sonne und Regen geschützt, einige Tage liegen, bis sie anfangen, runzelig zu werden. Dann lässt man sie „schwitzen", indem man sie der Sonne oder der Ofenwärme (nicht über 60° C.) aussetzt. Hierbei nehmen sie eine schön kastanienbraune Farbe an. Endlich werden sie an der Sonne getrocknet und in kleine Bündel zusammengebunden. 4. Verfahren in Réunion. Die Schoten werden in heisses Wasser getaucht, dann einige Tage lang oberflächlich an der Sonne getrocknet und weiter, etwa während eines Monats, einem Strome heisser Luft ausgesetzt. Sobald man die Schoten leicht um den Finger wickeln kann, ohne dass sie einknicken, werden sie einige Male durch die Finger gezogen, um das austretende Oel gleichmässig über die Oberfläche vertheilen und die Schoten glänzend und geschmeidig zu machen. Man unterscheidet von der Vanille drei Handelssorten: 1. Feine Vanille: 20—30 cm lange, dunkelbraune oder fast schwarze, sich fettig anfühlende, glänzende und sauber aussehende, längsfurchige Schoten. Sie bedecken sich bald mit weissen Krystallnadeln. 2. Waldvanille: 15—20 cm lange Schoten von hellerer Farbe mehr oder weniger mit grauen Flecken versehen, nicht glänzend. Sie scheiden wenig oder überhaupt keine Krystallnadeln ab. Meist sind sie aus unreifen Früchten bereitet. 3. Vanillons. Von dieser Sorte lassen sich zwei Arten unterscheiden: die eine besteht aus kurzen, aber reifen Schoten und stellt eine gute, sehr aromatische Waare dar, während die andere aus unreifen Früchten bereitet ist, die durch längeres Zusammenliegen mit besseren Sorten ein nur schwaches Aroma angenommen haben.

Die Cultur der Vanille in Mexico; von Heinr. Lemcke[1]) Man findet in Mexico sechs Arten von Vanille, es sind dieses: Vanilla mansa (planifolia), cimarrona (Vanilla silvestris), mestiza (Vanilla sativa), Pompona (Vanilla rotundifolia), puero und mono. Von diesen werden die Mansa und Pompona cultiviert. Ueber die Zubereitung der Vanille schreibt Verfasser folgendes: Die Schoten müssen eingesammelt werden, sobald sie sich an den Enden gelb färben oder wenn sie bei leichtem Druck zwischen den Fingern ein knirschendes Gefühl erregen. Sie werden nach dem Abnehmen eine halbe Minute in beinahe kochendes Wasser gesteckt, dann auf Matten ausgebreitet und, nachdem die Feuchtigkeit abgetrocknet ist, auf wollene Decken gelegt und in der Sonne getrocknet. Jeden Abend werden die Schoten in wollene Decken gewickelt und in dichte Kästen gethan, um darin zu gähren (schwitzen). Der für diesen Zweck gebrauchte Kasten muss tagsüber in der Sonne gestanden haben. Auf die in wollene Decken gehüllte Schoten legt man eine tüchtig durchwärmte Decke. Die Schoten, welche

1) Tropenpfl. 1900, S. 130.

zuerst anfangen schwarz zu werden, trennt man von den grünen; die defecten oder verdorbenen werden ausgesucht und bei seite gelegt. Die Sonnentrocknung wird eine Woche oder länger fortgesetzt, bis die Schoten weich und biegsam werden; dann drückt man dieselben zwischen den Fingern, um sie gerade zu biegen und die darin enthaltenen Samen und die ölige Substanz eben mässig zu vertheilen. Zeigen die Schoten Risse, so werden sie mit Seidenfäden oder schmaler Litze fest umbunden. Um das Trocknen der Schoten, welche bei diesem Verfahren noch grün bleiben, zu beschleunigen, legt man dieselben in einen Ofen bei 48° C., wenn die Menge 20 Bündel zu je 400 Schoten ausmacht, anderenfalls wird die Wärme entsprechend verringert. Vor 16 bis 22 Stunden soll die Vanille in diesem Ofen nicht anfangen, schwärzlich zu werden. Rathsam ist es nach 13—14 Stunden das eine oder andere der Bündel auf Schwarzwerden der Schoten zu untersuchen. Wenn solches der Fall ist so entfernt man sie aus dem Ofen, lässt sie aber bis zum nächsten Tagen fest in der wollenen Decke eingehüllt, worauf sie in der Sonne oder bei trübem Wetter auf einer schattigen Plattform getrocknet werden. Sind die Schoten braun geworden, so erfolgt das Trocknen derselben im Schatten; dieses kann fünf oder sechs Wochen dauern. Sollten die Schoten etwas schimmeln, so werden sie mit Olivenöl oder besser noch mit Glycerin abgerieben. Die braunen Schoten, welche sich hart anfühlen, aber noch unter dem Druck der Finger nachgeben, sind trocken genug und werden in Zinnbüchsen beiseite gestellt. Nachdem alle Schoten getrocknet sind, werden sie nach Länge, Dicke, Farbe und Aussehen in 5 Sorten geschieden. Die erste Sorte, Vainilla fina ó legal, enthält die $6^1/_2$ und mehr Zoll langen Schoten. Sie sind kurz im Nacken, gesund und schwarz, wozu noch diejenigen zählen, welche alle diese Merkmale aufweisen, obwohl sie rissig sind, solange deren Risse sich nicht über die Hälfte der Schote erstrecke. Die Classe wird wieder getheilt in terciada (3 fach getheilte), welche aus den kürzesten Schoten besteht; primera chica (erste kleine); primera granda (erste grosse); marca mayor (grössere Marke) und marca menor (kleinere Marke). Die zweite Sorte heisst Vainilla chica (kleine Vanille), ist kleiner als die erste Sorte, zwei Schoten der ersteren sind gleich einer der letzteren. Zur dritten Classe, Vainilla zacate, gehören alle Schoten, die durch zu frühes Ernten oder Ueberpräpariren weder die gewünschte Farbe noch das schöne Aussehen haben. Die vierte Classe heisst cimerrona (wilde Vanilla), insofern deren Schoten in gutem Zustande sind; von diesen zählen 3 = 1 der ersten Classe. Rezacate, die fünfte Classe, umfasst die meist beschädigten und die unreifsten Schoten, 6 sind = 1 der ersten Classe.

Die Bildung des Vanillins in der Vanillefrucht hatte W. Busse[1]) Gelegenheit, an einer unreifen Frucht der Vanilla pom-

1) Ztschr. f. Unters. d. Nahrungsm. usw. 1900, No. 1.

pona näher zu studiren. Auf Grund seiner experimentellen Arbeiten und im Hinblick auf analoge Vorgänge in anderen Pflanzen glaubt er nicht mehr daran zweifeln zu können, dass dieser Körper durch Einwirkung des Emulsins, bezw. der Säuren aus einem in der unreifen Frucht vorhandenen Glukoside abgespalten wird. Ob das Vanillin unmittelbar aus dem Glukosid entsteht oder erst durch Oxydation aus einem geruchlosen Zwischenproduct, lässt er vorläufig dahingestellt. Jedenfalls scheint dem Verfasser durch seine Versuche auch die Ansicht, dass die Vanillinbildung in der Vanille auf eine Fermentwirkung zurückzuführen ist, eine weitere Stütze erhalten zu haben. Von diesem Gesichtspunkte aus wird seiner Meinung nach die weitere chemische Erforschung der Vanillefrucht auf einer verhältnissmässig einfachen Grundlage auszuführen sein. Es wird sich zunächst darum handeln, das Ferment und das Glukosid zu isoliren und dann die Bedingungen zu ermitteln, unter welchen beide aufeinander einwirken. Auf gleichem Wege wird man vermuthlich auch über die Bildung des in den Früchten einiger Vanillearten neben dem Vanillin ständig vorkommenden Piperonals Aufklärung erlangen, dessen anscheinend spontanes Auftreten in der echten Vanilla planifolia neuerdings der Vanillecultur auf Tahiti einen so empfindlichen Schlag versetzt hat, denn auch dieser Körper dürfte einem Glukoside seinen Ursprung verdanken.

Verfälschte Vanille. Um gewöhnlicher Vanille das Aussehen von guter zu geben, welche mit reichlichen Vanillenkrystallen bedeckt sein soll, setzt man sie den Dämpfen von Benzoësäure aus, Die Krystalle zeigen eine deutlich saure Reaction. Um die Benzoësäure festzustellen, löst man einen Theil der Krystalle in Aether; diese Lösung schüttelt man zunächst mit einer Lösung von saurem schwefligsauren Natron aus, um die geringe Menge Vanillin zu entfernen und bringt sie zur Verdampfung. Den Rückstand löst man in wenig Ammoniak und bringt zur Trockne. Der wässrigen Lösung des letzten setzt man ein wenig verdünnte Eisenchloridlösung zu und erhält bei Gegenwart von Benzoësäure einen gelbbraunen Niederschlag von benzoësaurem Eisen [1]).

Tubera Salep. Aus Versuchen von G. Fromme, festzustellen welcher Feinheitsgrad des Saleppulvers für die Bereitung des Salepschleimes am geeignetsten ist, geht Folgendes hervor: Feines Saleppulver (Sieb 6) giebt nach dem Arzneibuche nicht sofort einen guten Salepschleim, da derselbe anfangs klumpig ist; wird das feine Saleppulver mit gleichviel Milchzuckerpulver gemischt und auf 1 Th. Salep nicht 10 Th kaltes und 90 Th. heisses Wasser, sondern 20 Th. kaltes und 80 Th. heisses Wasser angewendet, so erhält man sofort einem guten Salepschleim, und zwar einen besseren als mit mittelfeinen Pulver. Mittelfeines Pulver (Sieb 5), welches auch das Arzneibuch vorschreibt, giebt ohne weitere Hülfsmittel

---

1) Zeitschr. d. österr. Apoth.-Ver.

nach Vorschrift des Arzneibuches behandelt, sofort einen guten, dicken, klümpchenfreien Schleim, aber derselbe ist trüber, als der aus feinem Pulver bereitete; auch bleiben die Pulverkörnchen stark sichtbar. Griesform (Sieb 5) giebt nach der Vorschrift des Arzneibuches behandelt sofort einen Schleim von vorzüglicher Beschaffenheit, welcher nicht absetzt und eine sehr dicke, fast klare Lösung bildet. Pulverkörnchen sind nur bei scharfer Beobachtung zu bemerken.[1])

Palmae.

Einen kleinen Beitrag zur *Kenntniss des Maripafettes* brachte W. P. H. van den Driessen-Mareeuw[2]). Ebenso wie Elaeïs Guineensis L., Astrocaryum vulgare, Astrocaryum acaule, Cocos nucifera L., Cocos butyracea L., liefert Palma Maripa ein Fett, welches zu verschiedenen Zwecken verwandt werden kann. Palma Maripa gehört in die Familie Palmae, ist zweihäusig und hat eine essbare Frucht. Das Fett wird erhalten theils durch Auskochen, theils durch Auspressen; das letztere ist farblos und von besserer Qualität, das durch Auskochen gewonnene ist hellgelb gefärbt. Der Geschmack ist milde, der Geruch ist angenehm; es wird in den westindischen Besitzungen Hollands statt der Butter gebraucht. Das spec. Gew. des Fettes bei 100° (Wasser von 15,5° C. = 1) ist 0,8686, das der Fettsäuren unter demselben Verhältniss ist 0,823. Der Schmelzpunct des Fettes war 26,5°—27°.

Pangiaceae.

Ueber die Chaulmoogra machte Georges Desprez[3]) folgende Angaben: Chaulmoogra odorata wird von Roxburgh in der Flora indica (1874) beschrieben. Die Samen halb-nierenförmige Cotyledonen besitzen, das Würzelchen soll in verschiedener Richtung gelagert sein. „Diese Pflanze“ sagt Roxburgh, „wird Chaulmoogra oder Petarcura genannt und findet bei den Eingeborenen bei Hautkrankheiten Anwendung.“ Hanbury beschreibt unter dem Namen Chaulmoogra Samen mit lanzettlichen und blattartigen Cotyledonen. Er weist darauf hin, dass diese Samen nicht durchaus mit den von Roxburgh beschriebenen identisch sind, sie stammen wahrscheinlich von einer anderen Art ab. Gegenwärtig wird unter dem Namen Chaulmoogra odorata Roxb. und Gymnocardia odorata R. Brow. eine Samenart verstanden, welche mit der von Hanbury beschriebenen identisch ist, die aber mit der von Gynocardia odorata Roxburgh abstammenden nicht ganz übereinstimmt. Der Verfasser hat zwei als Chaulmoogra bezeichnete Samen aus Kalkutta erhalten und untersucht. Es zeigte sich, dass

---

1) Caesar. u. Loretz, Geschäftsbericht 1900 Sept.
2) Apoth. Ztg. 1900. 575.
3) Journ. d. Pharm. et de Chim. 1900. S. 315.

die Samen von Chaulmoogra odorata Roxb. viel breiter sind als die von Hanbury beschriebenen; die Schale der ersteren ist weniger gleichmässig grau gefärbt, sie ist mit schwarzen Flecken versehen. Die Tegumente sind weniger spröde, der Samenkern ist bräunlich, weiss gefleckt. Die Kotyledonen sind dick, halbnierenförmig, das Würzelchen liegt seitlich. In den Kotyledonen und im Eiweisskörper sind grosse Mengen Blausäure enthalten. Die in den pharmakognostischen Sammlungen vorhandenen „Chaulmoogra"-Samen sind gleichmässig grau; die Tegumente lassen sich mit grosser Leichtigkeit entfernen, der Samenkern ist schwärzlich, auf der Oberfläche narbig. Die Kotyledonen sind blätterartig, lanzettlich, das Würzelchen befindet sich immer an einem Ende. In den Samen ist keine Blausäure enthalten. Es scheinen demnach die Samen einer neuen Pflanze vorzuliegen, welche man fälschlich als Chaulmoogra odorata bezeichnet.

Papaveraceae.

Werthbestimmung von Opium. Nach F. Baucher[1]) empfiehlt es sich, bei der Prüfung von Opium auf den Gehalt an Morphin vorerst den Gehalt desselben an Wasser durch Trocknen einer Durchschnittsprobe bei 100° bis zum constanten Gewicht zu bestimmen und den so ermittelten Feuchtigkeitsgrad bei der Berechnung des Alkaloïdgehaltes zu berücksichtigen. Das Morphin ermittelt er nach folgender, dem Verfahren von Guillermond ähnelnden Methode: Man mischt die Durchschnittsproben sämmtlicher Brote durch Malaxiren gut mit einander und wägt von der Mischung 15 grm ab. Diese werden mit 100 cc 70 procentigen Weingeist zu einer gleichmässigen Emulsion verrieben, in ein 250 cc fassendes Gefäss gegeben, der Mörser mit 50 cc desselben Weingeists gut nachgewaschen, dieser Weingeist der Emulsion zugefügt und das Gefäss gut verschlossen. Man erhitzt dasselbe dann während 6 Stunden unter öfterem Umschütteln auf 40° und filtrirt schliesslich 100 cc der Flüssigkeit ab. Dieser fügt man etwa 2 grm Ammoniak oder soviel hinzu, dass deutliche alkalische Reaction entsteht, wobei jedoch jeder grössere Ueberschuss von NH_3 zu vermeiden ist, schüttelt tüchtig um, bedeckt dann das Gefäss gut und lässt 4 Tage ruhig stehen. Darauf sammelt man den Niederschlag sorgfältig auf einem gewogenen Filter, wobei das Filtrat auf etwa noch vorhandene Alkaloïde zu prüfen ist, wäscht mit 20 cc neutralen 35 procentigen Weingeist nach und trocknet vorsichtig. Darauf befeuchtet man den Niederschlag mit einigen Tropfen Aether und entzieht ihm durch Auswaschen mit 20 cc neutralen Chloroforms das Narcotin. Nach nochmaligem vorsichtigen Trocknen und Wägen des Rückstandes erhält man

1) Moniteur de la Pharm. 1899, 3461.

dann das in 10 grm Opium vorhanden gewesene Gewicht an Morphin. Für Handelsanalysen soll dieses Verfahren sich sehr gut bewährt haben.

Die Bestandtheile von Glaucium luteum und G. corniculatum. Schon im Jahre 1893 hatte J. A. Battandier das Vorkommen von Fumarin in Glaucium phoeniceum nachgewiesen. Diese Varietät von Glaucium corniculatum zeichnet sich durch ihre grosse Aehnlichkeit mit Papaver Rhoeas aus. Fumarin $C_{21}H_{19}NO_4$ ist im Pflanzenreich bei verschiedenen Familien anzutreffen, es findet sich nicht nur bei den Fumariaceen, Adlumia, Dicentra, Corydalis und Fumaria, und bei den verwandten Arten, wie Glaucium phoenic., Macleya cordata, sondern auch bei fernstehenden Pflanzen, Bocconia-Arten, welche den Papaveraceen untergeordnet sind u. a. und endlich bei einigen Boletus-Arten. Das Alkaloïd schmilzt bei 199°, ist leicht löslich in Chloroform, schwer löslich in Benzol, Aether, Alkohol und Wasser. Mit concentrirter Schwefelsäure färbt sich die Probe bläulich bis dunkelviolett, mit Goldchlorid, Platinchlorid etc. entstehen Niederschläge. Nach der Methode von F. F. Villaseñor „Méthode générale d'analyse des végétaux" in Memorias y Revista de la Sociedad cientifica „Antonio Alzate", Mexico 1899, Tom. XII, 9, gelingt es auch in dem Kraut von Glaucium-Arten das Fumarin nachzuweisen. Es ist dabei zu bemerken, dass sich Fumarin sehr leicht in Glaucin umsetzt, eine Annahme, die man aus dem Vorkommen der Alkaloïde in Glaucium-Arten zu bestimmten Zeiten ableitet, während zu anderen Zeiten das Fumarin fehlt. Während Glaucin sich vorzugsweise in der Wurzel von Gl. phoenic. findet, neben Glaucopikrin, kommt das Glaucin bei Glaucium luteum und corniculatum im Kraut vor. Glaucin unterscheidet sich von Fumarin durch seine Löslichkeit in Wasser, aus dieser Lösung krystallisirt es in kleinen Blättchen, welche sich mit Säuren zu leicht krystallisirenden Salzen verbinden. Da die Salze der Alkaloïde mit Salz- resp. Schwefelsäure in Wasser leicht löslich sind, so erhält man in einem angesäuerten Auszug aus den Drogen den grössten Theil der Alkaloïde in Lösung. Es empfiehlt sich daher auch bei diesen Drogen, ein Fluid-Extract durch verdünnte Milchsäure mit Wasser oder Alkohol herzustellen und wenig zu verdampfen. Durch Einwirkung der Siedetemperatur auf diese Pflanzenauszüge werden die leicht zersetzlichen Alkaloïde sehr schnell zerstört oder in andere Körper übergeführt. Um die Gesammtalkaloïde zu bestimmen, werden die getrockneten Stoffe fein gepulvert und mit Chloroform extrahirt, indem 10,0 Substanz in Extractionsapparat durch 80 g Chloroform und 20 g Alkohol übergossen und vollständig ausgezogen wurden. Nachdem das Chloroform abdestillirt ist, löst man den Rückstand in Alkohol + HCl und fällt durch Barythydrat das Chlorophyll aus. Aus dem Filtrat fällt man den überschüssigen Baryt durch Kohlensäure und bestimmt in einem aliquoten Theil der barytfreien Lösung die Alkaloïde durch Titration. Dieses gelingt am besten in der Weise, dass man die Flüssigkeit bis zur Sirupconsistenz

abdampft, mit Ammoniak alkalisirt und durch Chloroform ausschüttelt, so dass ein farbloser Auszug entsteht. Diese Lösung wird verdampft, bis auch die Reste das Ammoniaks verschwunden sind und mit 10—20 cc $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure behandelt, 5 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt und direct mit Phenolphthaleïnzusatz durch $^1/_{100}$-Normal-Alkali zurücktitrirt Diese Methode ist schnell ausführbar. 1 cc $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure ist auf 0,035 Alkaloïd berechnet (abgerundet). Nur das Chelidoxanthin kann aus dem Salzsäure-Auszug durch Pikrinsäure gefällt werden. Aus der Auskochung mit Wasser fällt beim Erhalten ein gelbes Krystallpulver von Chelidoxanthin aus. Das Chelerythrin fällt aus dem Filtrat von Pikrinsäure durch Zusatz von Tanninlösung. Dieses Chelerythrin findet sich neben Glaucopikrin in der Wurzel von Glaucium-Arten, jedoch nicht zu allen Jahreszeiten. In einer tabellarischen Uebersicht stellt Verf. die Untersuchungresultate von Glaucium corniculatum von verschiedenen Jahreszeiten zusammen woraus hervorgeht, dass während der Blüthezeit und der Samenbildung die Eiweissubstanzen reichlich verbraucht werden und zu diesen Zeiten die Alkaloïdmengen wesentlich verringert sind. Auch bei kaltem Wetter wird mehr Alkaloïd verbraucht als ausgebildet ist, und bei trockenem, warmen Wetter, bei vorherrschendem Sonnenschein, steigt oftmals der Alkaloïdgehalt in dem Kraute sowohl, als in der Wurzel. Zu den Versuchen diente das Kraut und Wurzel von Glaucium corniculatum, welches zu dem Zweck cultivirt war. Die Versuche erstreckten sich auf ein Jahr, von 1899—1900, und geben den genauen Anhaltspunct für die beste Zeit zum Sammeln und Verarbeiten des frischen Krautes sowohl, als auch der Wurzel. Das im Handel vorkommende Fluidextract der Firma Gehe & Co. ist nach diesen Principien hergestellt und besteht aus einem Mischextract von Kraut und Wurzel der Glaucium corniculatum und Glaucium luteum. Scop.

Ueber die Alkaloïde von Bocconia cordata. Von Paul Murill und J. O. Schlotterbeck[1]). Bocconia cordata, zur Familie der Papaveraceae gehörig, ist eine in Japan einheimische, perennirende Pflanze, die eine Höhe von 4 bis 6 Fuss erreicht. In Amerika ist die Pflanze unter dem Namen „Tree Celandine" bekannt. Eijkman[2]) nennt die Pflanze Macleya cordata. In allen Theilen der Pflanze sind Alkaloïde enthalten, das Rhizom ist daran am reichsten. Zur Gewinnung der Alkaloïde verfährt man am vortheilhaftesten in der Weise, dass man die Droge mit Salmiakgeist durchfeuchtet, in einem Luftstrome trocknet und dann mit Chloroform heiss extrahirt. Die geringen Mengen Extractivstoffe, welche durch Chloroform mitgelöst werden, lassen sich leicht entfernen, wenn man den nach Abdestilliren des Chloroforms verbleibenden Rückstand mit Wasser aufnimmt, welches mit Essigsäure schwach angesäuert ist. Die saure Lösung ist tief blutroth gefärbt. In Rücksicht auf die nahen botanischen Beziehungen

1) Pharm. Journal. 1900. 2) Rec. Trav. Chim. 3. S. 182.

zwischen Bocconia und Chelidonium sowie Sanguinaria war anzunehmen, dass auch eine Verwandtschaft in den darin enthaltenen Alkaloïden obwalte. Diese Erwartung hat sich durch die Untersuchung bestätigt. Macht man die wässerige oder alkoholische Lösung des Extracts mit Ammoniak alkalisch und schüttelt mit Aether aus, so scheiden sich aus der ätherischen Lösung zwei Körper ab, die nach vollständiger Isolirung und Reinigung als Protopin und β-Homochelidonin identificirt wurden. Aus den Mutterlaugen wurde ferner noch Chelerythrin in kleinen Mengen gewonnen. Nach den Untersuchungen von Eijkman soll in der Bocconia (Macleya) cordata auch Sanguinarin vorhanden sein. Den Verfassern ist es nicht gelungen, dieses Alkaloïd zu isoliren, wenn auch die blutroth gefärbten Salze, welche sie erhielten, für dessen Anwesenheit sprechen. Jedenfalls kann es nur in sehr kleiner Menge vorhanden sein. Vorherrschend ist in der Bocconia cordata das Protopin, in zweiter Linie kommt das β-Homochelidonin, während das Chelerythrin — wie erwähnt — nur in sehr kleinen Mengen auftritt.

Ueber Chelidoxanthin. Da die Resultate der Isolirung des Chelidoxanthins mittelst Pikrinsäure ungenügend waren, benutzte neuerdings Orlow [1]) die alte Methode von Probst, welche geringere Ausbeute liefert: Auslaugen des Pigments aus dem Niederschlag von essigsaurem Blei und Reinigen mit heissem Wasser. Die Eigenschaften des erhaltenen Pigments sind folgende: Löslich in heissem Wasser, mit Alkaloïdreagentien geringer Niederschlag, Niederschläge mit Bleiessig und Jodkalium, Gehalt an Stickstoff. Es scheint ein schwaches Alkaloïd zu sein. Die Feststellung der Zusammensetzung des Chlelidoxanthins wird durch die Anwesenheit eines sich roth und orange färbenden Harzes erschwert, das die gleichen Fällungen giebt, sowie durch das mögliche Vorhandensein von Salzen des Chelerythrins. Es scheint demnach das Chelidoxanthin ein stickstoffhaltiger Körper zu sein, der wie Gerbsäure erhalten werden kann, oder die Pflanze enthält vielleicht eine Verbindung mit Alkaloïden, analog der Pyridin- und Chinolincarbonsäure. 2100 cc Succus Chelidonii rec. par. wurden gekocht und mit Salpetersäure versetzt, der erhaltene gelbe Niederschlag mit kaltem Wasser gewaschen und mit heissem Wasser gereinigt. Der wässrigen Lösung wurde Ammoniak zugesetzt, um festzustellen, ob die Salpetersäure nicht ein schwerlösliches Alkaloïdnitrat gefällt hat; dann wurde ihr, da es nicht der Fall war, Jodkalium zugesetzt. Der Niederschlag, mit Wasser gewaschen, hatte die Eigenschaften des Chelidoxanthins. Unterwirft man ihn der trocknen Destillation, so erhält man ein wässeriges, theils nach Anilin, theils nach Pyrrol riechendes Destillat. Nach dem Verf. besitzt das Chelidoxanthin auch saure Eigenschaften.

---

1) Chem. Ztg. 1900. Rep. 135.

Papilionaceae.

Ueber falsche Jaborandi-Rinde und über Alcornoco-Rinden. Dem Polytechnicum in Zürich wurde ein grösseres Quantum einer Rinde aus Venezuela unter der Bezeichnung „Jaborandi-Rinde" zugesandt, welche dieselben Eigenschaften wie die Jaborandiblätter, hauptsächlich schweisstreibende Wirkung besitzen und mehr Pilocarpin wie erstere enthalten sollte. Hartwich und E. Dünnenberger[1]) untersuchten die Rinde eingehend, da es von grosser Bedeutung war, festzustellen, ob die Rinde genannte Eigenschaften besitze, zumal Jaborandirinde bis jetzt nicht in den Handel gekommen ist und Jaborandiblätter zur Zeit selten und theuer sind. Es stellte sich nun bald heraus, dass jene Rinde nicht im Entferntesten eine ähnliche Wirkung wie die Jaborandiblätter besass und von irgend welchem Alkaloïdgehalt nicht die Rede sein konnte. Es zeigte sich, dass es keine Rutaceenrinde, sondern eine in die Gruppe der Alcornoco-Rinden gehörige Leguminosenrinde war. Konnte also ein Ersatz der Jaborandiblätter in keiner Weise in Frage kommen, so erregte die fragliche Rinde doch deswegen besonderes Interesse, weil der Gerbstoffgehalt ein ganz bedeutender war, nämlich im Durchschnitte 16,6 pCt. betrug. Es dürfte demnach die Rinde für Färberei- und Gerbereizwecke von grosser Bedeutung sein, zumal grosse Mengen der Droge aus Südamerika versandt werden können. Was nun die Chemie des Gerbstoffes betrifft, so gehört er nach Kunz-Krause unter die Protocatechutannoïde; er liefert als solches bei der trockenen Destillation Brenzcatechin, beim Schmelzen mit Aetzkali Protocatechusäure und hat glykosidischen Charakter (Glykotannoïd). Im Anschluss an die Untersuchung der fälschlichen Jaborandirinde untersuchten nun die Verfasser einige andere Alcornoco-Rinden in vergleichender anatomischer und chemischer Beziehung: 1. Cortex Alcornoco, 2. Cortex Bowdichiae majoris, 3. Cortex Sebipirae, 4. Cortex Sicupirae, 5. Cortex Alcornoco Jamaicensis. Die unter 2, 3 und 4 bezeichneten Rinden schienen mit einander gleichartig zu sein. Die unter 1 bezeichnete Rinde erwies sich als eine echte Alcornoco-Rinde ihrem anatomischen Bau nach, sowie ganz besonders ihres Alcorningehaltes wegen, der charakteristisch für diese Rinde ist. Es gelang, fast 1 g reines Alcornin aus 100 g Droge zu erhalten. das einen Schmelzpunct von 205° C. und eine specifische Drehung von + 33,83° zeigte. Es zeichnet sich aus durch Esterificirbarkeit, Unlöslichkeit in Wasser, Leichtlöslichkeit in absolutem Alkohol, Eisessig, fetten Oelen, Aether, Petroläther, Amylalkohol, Benzol, Aceton, und Chloroform. Seinen chemischen Eigenschaften nach kann man den Körper als einen phytosterinartigen Alkohol ansehen, der richtige Name wäre demnach „Alcornol", nicht „Alcornin". Aus den unter 2, 3 und 4 aufgeführten Rinden war kein Alcornol erhältlich; wohl lieferte besonders Cortex Sebipirae

1) Archiv d. Pharm. 1900. S. 341.

und Sicupirae ein Alkaloïd in schönen farblosen Krystallen, welches sämmtliche Alkaloïdreactionen ergab. Bezüglich der Cortex Alcornoco Jamaicensis zeigte es sich, dass dieselbe, ihrem höchst charakteristischen Bau zufolge, als eine der Erythrophloeum-Rinden aufzufassen war, wenn auch der Erythrophloeïn-Nachweis nach Schmidt nicht gelang.

Cultur der Tonka-Bohne; von P. Preuss.[1]) Die Tonka-Bohne fand Preuss in Venezuela auf einer Pflanzung in Borburato cultivirt. Verf. schreibt darüber folgendes: „Die Bäume sind ziemlich gross, haben eine schöne volle Krone und prachtvolles dunkelgrünes Laub. Aus den violetten Schmetterlingsblüthen entwickeln sich längliche Früchte, welche die Grösse mittlerer Mangofrüchte erreichen, denen sie auch in der Gestalt ähnlich sind. Das gelbe, etwas widerlich riechende Fruchtfleisch umfasst eine sehr faserige, harte Samenschaale, in welcher der bräunlichviolette, flache Samen, die „Tonka-Bohne" liegt. Man sagt dass ein ausgewachsener Baum bis 100 Pfund Bohnen geben könne. Dieses scheint jedoch übertrieben zu sein. Die Dipterix braucht zu ihrem Gedeihen, wie es scheint, dieselben Lebensbedingungen, wie Cacao, zwischen den sie auch gleichsam als Schattenbaum gepflanzt war, jedoch sagte der Pflanzer, sie wachse auch gut auf den trockenen Bergen. Sie wird anscheinend sonst nirgends in der Welt cultivirt, scheint aber ausserordentlich beachtenswerth zu sein. Die Reife der Samen findet etwa im August statt, jedoch scheint sie sich über eine lange Zeit des Jahres auszudehnen, denn Verf. sammelte gleichzeitig auch Blüthen. Das Holz der Dipterix odorata wird als Nutzholz sehr geschätzt.

Ueber Perubalsam in Centralamerika und seine Gewinnung sprach P. Preuss[2]) in der October-Sitzung der Deutschen Pharm. Gesellschaft. Der Balsambaum wächst in Salvador in wildem Zustande, entweder vereinzelt oder in kleinen Gruppen zusammen. Eine Gesellschaft von mehreren Bäumen nennt man einen Balsamal. Eigentliche Pflanzungen davon giebt es nirgends, jedoch kann man hier und dort aus der reihenweisen Anordnung der Bäume in den Balsamalen erkennen, dass dieselben wenigstens zum Theil angepflanzt worden sind. Der Balsambaum wird 20—25 m, selten bis 30 m hoch. Der Balsam findet sich bekanntlich weder in der Rinde noch in dem Holze als solcher vorgebildet. Die Bildung desselben erfolgt vielmehr infolge von mechanischen Verletzungen oder von Erhitzen und in verstärktem Maasse durch Zusammenwirkung von Verwunden und Erhitzen. Das Anzapfen der Bäume geschieht in folgender Weise. An dem unteren Ende des Stammes 20—30 cm über dem Erdboden beklopft der Arbeiter mit dem Griffe des Buschmessers oder mit einem runden Steine vorsichtig die Rinde und zwar in einer Fläche von etwa 15 cm Breite und 25 cm Höhe. Dann löst er mit dem Messer oder Fingernagel

1) Tropenpflanzer 1899 S. 574.
2) Ber. d. D. pharm. Ges. 1900 S. 306.

die oberste, graue, mit Höckern besetzte Rindenschicht ab, so dass die gelbliche innere Rinde frei liegt. Von einem Schlagen der Rinde, dass sie in Fetzen herabgerissen werden kann, hat Verf. nie etwas gesehen oder gehört. Aus der freigelegten Stelle tritt nach etwa 5 Tagen in der Regel schon etwas Balsam aus. Dieser wird in einem Lappen aufgefangen. Darauf wird die Wundstelle mit Feuer (Fackeln) tüchtig angewärmt. Nach einiger Zeit tritt der Balsam reichlich aus und wird von Lappen aufgesogen. Alsdann wird die gebrannte Stelle mit einem Messer an vielen Stellen tief eingeschnitten, zu tief gebrannte Stellen werden abgekratzt. Das Einschneiden bewirkt nach einigen Tagen wiederum einen Austritt von Balsam, der zum Sättigen von 1—2 Lappen reicht. Schliesslich wird die Stelle nochmals erwärmt, was noch einen Balsamerguss zur Folge hat; dann ist die Stelle erschöpft. Der Arbeiter kratzt nunmehr die ganze bearbeitete Rinde bis auf das Holz herunter, zerstampft und zermahlt sie zu Pulver und kocht dieses mit Wasser aus. Hierbei scheidet sich der Rindenbalsam ab, der durch Abgiessen des Wassers und Auspressen rein erhalten wird. Letzterer ist concentrirter und dickflüssiger als der Lappenbalsam und hat auch einen strengeren Geruch als jener. Das Ausziehen des Balsams aus den Lappen geschieht durch Auskochen und darauf folgendes Abpressen. Der Perubalsam des Handels ist ein Gemisch von Rinden- und Lappenbalsam zu bestimmten Theilen. 100 Bäume liefern jährlich 500—300 Pfund Balsam, die letztere Angabe dürfte der Wahrheit entsprechen. Die öfters gemachte Behauptung, dass die Händler die Waare verfälschen, hält Verf. für unrichtig. Das in Betracht kommende Verfälschungsmaterial würde dort ebensoviel kosten wie annähernd der Perubalsam selbst. Thoms und Mannich[1]) haben Lappen- und Rindenbalsam, Handelswaare und einen aus Rinde selbst bereiteten Balsam (alles Material von Preuss) nach der von Thoms angegebenen Methode untersucht. Sie fanden:

	Handelswaare	Lappenbalsam	Rindenbalsam	Selbstbereiteter Balsam
Spec. Gewicht .	1,1404	1,1408	1,1612	—
Cinnameïn	64,67—64,96%	65,41—66,01%	50,8—51,71%	37,14—37,68%
Esterz. d. Cinnameïns	260,6	260,3	249,8—250,5	—
Harz	18,09—18,23%	16,84—17,61%	28,39—29,11%	25,87—27,55%
Zimmtsäure . . .	84%	52%	39%	—

Die Untersuchung bestätigt also die Angabe von Preuss, dass der Handelsbalsam durch Mischen von Lappen- und Rindenbalsam bereitet wird. Das Verhältniss von Zimmtsäure zu Benzoësäure in dem Säuregemisch des Cinnameïns ist der Thomsschen Behauptung entsprechend annähernd wie 40 : 60 anzunehmen.

1) Ber. d. D. pharm. Ges. 1900 S. 321.

Ueber den therapeutisch wirksamen Bestandtheil des Perubalsams; von E. Erdmann.[1]) Derselbe verwendete für seine Untersuchungen einen Perubalsam, der 60,9 pCt. Perubalsamöl (Cinnameïn), 15,3 pCt. Harz und 23,1 pCt. freie Säure enthielt. Aus der Verseifungszahl des Perubalsamöls 236,7 könnte man versucht sein, dieses für Zimmtsäurebenzylester zu halten, da dieser Ester die Verseifungszahl 235,3 besitzt. Nimmt man aber an, dass das Perubalsamöl Riechstoffe und freien Benzylalkohol in einer Menge von 10 pCt. enthält, so berechnet sich für den darin enthaltenen Ester die Verseifungszahl 263. Benzoësäurebenzylester aber besitzt die Verseifungszahl 264,1. Dass beide Ester in dem Oel enthalten sind, liess sich unmittelbar durch fractionirte Destillation im Vacuum erweisen. Durch viermal wiederholte Fractionirung wurde das Perubalsamöl zerlegt in einen die Riechstoffe enthaltenden Vorlauf, eine unter 9 mm Druck bei 173° siedende Fraction, welche Benzoësäurebenzylester ist, und einen bei 213° ebenfalls unter 9 mm Druck siedenden Antheil, der bald erstarrt und dessen Schmelzpunkt bei 37° liegt und welcher Zimmtsäurebenzylester darstellt. Die beiden Ester standen, conform mit den von Thoms gefundenen Werthen, zu einander im Verhältniss von 60 : 38 hinsichtlich ihrer Gewichtsmengen. Die aus den Estern isolirten Säuren besassen die richtigen Schmelzpunkte. Synthetisch hergestellte Präparate zeigten völlige Uebereinstimmung der Eigenschaften mit den aus dem Perubalsamöl isolirten Estern. Bei der klinischen Durchprüfung zeigte sich, dass dem Benzoësäurebenzylester die Wirksamkeit gegen Scabies zukommt und dass er in geeigneter Verdünnung mit fettem Oel ein vollwerthiger Ersatz für den Perubalsam ist. Dem Zimmtsäurebenzylester kommt zwar dieselbe Wirksamkeit zu, sein Preis würde aber ein erheblich höherer sein. Die in dem Perubalsam enthaltenen freien Säuren sind unwirksam gegen Scabies, wohl aber rufen sie oftmals Hautreizungen und Ekzeme hervor. Die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin bringt den Benzoësäurebenzylester unter dem Namen Peruscabin in den Handel, daneben aber auch unter der Bezeichnung Peruol eine Mischung von 1 Th. jenes Esters mit 3 Th. Ricinusöl.

Prüfung des Tolubalsam. Spilsbury und Joice[2]) legen bei der Werthbestimmung und Prüfung des Tolubalsams das Hauptgewicht auf den Schwefelkohlenstoffauszug, der durch Verdunsten der Lösung und Trocknen bei 40° C. bis zum gleichbleibenden Gewicht erhalten wird. Verfasser halten es für wichtig, bei Bestimmung der Verseifungszahl den Alkaliverbrauch auf Zimmtsäure und zwar auf die in 100 Theilen Balsam enthaltene Menge derselben zu berechnen, wobei auch die Menge der in Schwefelkohlenstoff löslichen Bestandtheile quantitativ bestimmt werden

1) Vortrag, gehalten auf der Naturforscher-Versammlung zu Aachen 1900; Pharm. Central 1900. S. 616.
2) Südd. Apoth.-Ztg. 1900, 256.

muss. Ein guter Balsam soll mindestens 18 pCt. Zimmtsäure enthalten. Die Verseifungszahl allein ist nach Ansicht der Verfasser nicht massgebend zur Beurtheilung der Güte.

Untersuchung von Traganth. Bei der Hydrolyse verschiedener Traganthsorten mittelst verdünnter Schwefelsäure erhielten Widtsoe und B. Tollens[1]) verschiedene Pentosen. Aus einigen Sorten konnten dieselben Arabinose, aus anderen Xylose isoliren. In allen Sorten dagegen fanden sie die Fucose, eine Methylpentose, welche sich durch ihr Phenylhydrazon und ihr Drehungsvermögen als übereinstimmend mit der von Günther und Tollens aus Seetang gewonnenen Fucose erwies. Neben den Pentosen fanden sich auch stets Glykose und Galaktose in geringer Menge.

Ueber den Gerbstoffgehalt von Malabar-Kino; von David Hooper.[2]) Von den Kino liefernden Bäumen kommt hauptsächlich Pterocarpus Marsupium in Betracht. Man beurtheilt das Kino nach seiner Löslichkeit in Wasser und in Alkohol; ein Prüfungsverfahren, durch welches die darin enthaltene Gerbstoffmenge bestimmt wird, findet meist keine Anwendung. Der Verfasser hat vielfach den Gerbstoffgehalt in den Abkochungen der Rinde von Pterocarpus Marsupium untersucht. Die festen Bestandtheile der rothgefärbten Abkochung bestehen fast ausschliesslich aus Gerbsäure. Die gepulverte, lufttrockne Rinde giebt an Wasser von 60° C. 7 % Extract ab. Das letztere enthielt 77,1 % Gerbsäure (mittelst Hautpulver bestimmt). Die dicke rothe Flüssigkeit, wie sie von dem Kinobaum gewonnen wird liefert aus 100 cm 50 g trockenes Kino. Bei der Untersuchung von verschiedenen notorisch echten Malabar-Kinomustern erhielt der Verfasser folgende Zahlen:

No.	Wasser	Gerbsäure	Nicht-Gerbstoff	Unlösliches	Asche	Gerbsäure auf Trockensubstanz berechnet
1	15,3	79,1	4,1	—	1,5	93,2
2	14,6	82,4	1,6	0,4	1,0	96,5
3	14,9	78,4	4,6	1,0	1,1	92,1
4	15,7	79,0	3,8	—	1,5	93,7
5	14,7	79,5	4,2	—	1,6	93,2
6	15 7	79,6	1,1	1,3	2,3	94,4
7	13,5	76,4	4,0	4,0	2,1	88,3
8	15,1	70,0	11,5	1,5	1,9	82,4
9	12,2	70,4	10,6	5,1	1,7	80,2

Sieht man von den letzten drei Mustern ab — dieselben waren zu Versuchszwecken in den Centralprovinzen gesammelt worden —, so beträgt der Gerbstoffgehalt der Trockensubstanz in allen Proben über 90 %. Die britische Pharmakopöe verlangt, dass das Kino

1) Ztschr. f. ang. Chem. 1900, 169.
2) Pharm. Journal 1900.

80 % in siedendem Wasser lösliche Bestandtheile enthalten soll. Rechnet man dazu noch 15 % Wasser, so würden für „Unlösliches" 5 % übrig bleiben. Das häufig beobachtete Gelatiniren der Tinctura Kino ist wahrscheinlich auf eine moleculare Veränderung der Gerbsäure zurückzuführen, indem hierdurch eine in verdünntem Weingeist unlösliche Verbindung gebildet wird. Ein unlöslicher Gerbstoff entsteht auch im Kino bei längerer Aufbewahrung desselben.

Kino. Caesar & Loretz[1]) fanden bei ihren diesjährigen Prüfungen der Kino-Zufuhren folgende Zahlen: Löslichkeit in Spiritus 96,13 bis 99,39 %, Löslichkeit in Wasser 97,10 bis 99,12 %, Tannin 46,73 bis 78,95 %, Asche 0,97 bis 1,57 %, Wassergehalt 14,14 bis 15,99 %, David Hooper fand bei der Prüfung von Butea- oder Bengal-Kino (in Central- und Nordindien von Butea frondosa gewonnen) einen mittleren Gehalt von 12,7 % Wasser, 32,6 % Tannin, 8,8 % nicht Tannin, 31,5 % Unlöslichem, 15,4 % Asche. Es kann diese Kinosorte wegen ihres geringen Tanningehaltes, sowie ihres höheren Gehalts an unlöslichen und auch an anorganischen Bestandtheilen als Ersatz der echten Droge von Pterocarpus Marsupium und Pterocarpus erinaceus keinesfalls in Frage kommen.

Ueber die Alkaloïde der Samen von Anagyris foetida. Bereits vor mehreren Jahren brachte E. Merck das Hydrobromid des Anagyrins in den Handel, einen Alkaloïds aus Anagyris foetida, einer in Südfrankreich, Algier, sowie in den sonstigen Küstenländern des Mittelmeeres wildwachsenden Papilionaceae. Nach den Untersuchungen von E. Schmidt[2]) zeigte sich jedoch, das dieses Anagyrinhydrobromid durchaus kein einheitlicher Körper war. Es gelang vielmehr ohne Schwierigkeit den Nachweis zu führen, dass derselbe mindestens zwei Alkaloïde enthielt, von denen das eine sich als identisch mit dem Cytisin, das andere, welches von Partheil und Spasski als „Anagyrin" bezeichnet wurde, sich als eine neue Pflanzenbase erwies. Obschon es bisher nicht gelungen ist, das freie Anagyrin in den krystallisirten Zustand überzuführen, so geht doch aus dem weiteren umfangreichen analytischen Materiale, welches von Klostermann und von Litterscheid[3]) bei der Analyse der Anagyrinsalze und Anagyrindoppelsalze, sowie der sonstigen Anagyrinabkömmlinge erhalten wurde, hervor, dass die Elementarzusammensetzung des Anagyrins durch die Formel $C_{15}H_{22}N_2O$ zum Ausdruck gelangt. Bezüglich der Bindungsweise des Sauerstoffatoms im Anagyrinmolekül wurde constatirt, dass dasselbe, ebenso wie das Sauerstoffatom im Cytisin, weder als Hydroxylgruppe: OH—Indifferenz gegen Säurechloride und Säureanhydride — noch als Ketongruppe: $>CO$, noch als Aldehydgruppe: $-C\langle{}^{O}_{H}-$ Indifferenz gegen Hydroxylamin — enthalten ist. In

1) Caesar u. Loretz, Geschäftsber. 1900. Sept.
2) Arch. d. Pharm. 1900. 184. 2) ebenda 191. 227.

dem Verhalten gegen Brom macht sich eine vollständige Uebereinstimmung zwischen dem Anagyrin und dem Cytisin bemerkbar, indem beide Alkaloïde hierdurch in Dibromsubstitutionsproducte verwandelt werden. Während das Cytisin jedoch als eine secundäre Base fungirt, ist das Anagyrin nach seinem Verhalten gegen Jodalkyle und gegen salpetrige Säure als eine tertiäre Base anzusprechen. Nach den Untersuchungen scheint das Anagyrin ein am Stickstoffatom butylirtes Cytisin zu sein, jedoch war es noch nicht möglich, ein Butylcytisin darzustellen, das dem Anagyrin identisch ist. Die Mengenverhältnisse, in denen die beiden Basen in den Anagyrissamen vorkommen, sind sehr verschieden. Bei einem Posten Anagyrissamen stellte sich das Verhältniss von Cytisin und Anagyrin annähernd wie 3 : 1. Aus einer später bezogenen Quantität Samen wurde etwas mehr Anagyrin gewonnen, sodass sich obiges Verhältniss wie 3 : 2 gestaltete.

Ueber Scoparin. Aus Spartium Scoparium hat Stenhouse einen Farbstoff Scoparin — $C_{21}H_{22}O_{10}$ — erhalten, der nach Hlasiwetz mit einer Alkalischmelze Phloroglucin und Protocatechusäure liefern soll. Perkin [1]) fand dies vollkommen bestätigt. Beim Behandeln des Scoparins mit Jodwasserstoffsäure bildet sich unter Austritt eines Moleküls Methyljodid ein neuer Farbstoff Scopareïn. Wird Scoparin mit Kaliumcarbonatlösung gekocht, so entsteht Phloroglucin, Vanillinsäure und ein dritter Körper — $C_9H_{10}O_3$ —, farblose Blättchen bildend, die bei 115° C. schmelzen. Derselbe ist ein Dihydroxyacetophenonmonomethylester und giebt mit Alkalien Protocatechusäure. Die Lösungen von Vitexin und Scoparin färben sich mit Schwefelsäure erwärmt dunkelgrau. Vitexin liefert mit Alkalien Hydroxyacetophenon und Phloroglucin. Das Scoparin ist wahrscheinlich ein Methoxyvitexin.

Ueber die Beschaffenheit und den Ursprung des Giftes von Lotus arabicus berichteten Dunston und Henry [2]) Lotus arabicus ist eine kleine, wickenähnliche Leguminose aus Egypten. Die getrocknete Pflanze behält eine ungewöhnlich grüne Farbe und besitzt den Geruch nach frisch gemähtem Heu. Beim Anfeuchten und Zerreiben der Blätter mit Wasser entwickelt sich in beträchtlicher Menge Blausäure, am meisten kurz vor, am wenigsten nach der Blüthezeit. Sie entsteht bei der Zersetzung eines krystallinischen Glykosids $C_{22}H_{19}NO_{10}$, des Lotosins. Die Spaltung geschieht durch ein Enzym, Lotase, in Blausäure, Zucker und einem gelben Farbstoff, Lotoflavin, $C_{15}H_{10}O_6$, ein mit Luteolin und Fischin isomeres Dihydroxychrysin. Der Zucker ist Dextrose. Alte Pflanzen enthalten kein Lotosin mehr, sondern nur Lotase.

Polygonaceae.

Zur Charakteristik der Gerbsäure von Polygonum bistorta hat M. Bialobrsheski [3]) Beiträge geliefert. Nach von Stein sind

1) Les nouv. remèd. 1899. 425. 2) Chem. Ztg. 1900. Rep. 201.
3) Farm. Journ. 1900. S. 3; d. Chem. Ztg. 1900. Rep. 87.

in der Pflanze 19,7 % Gerbsäure enthalten. Zu ihrer Gewinnung wurde die gepulverte Wurzel mit Alkohol erschöpft, der Auszug auf ein kleines Volumen eingedampft und mit viel Wasser versetzt. Hierbei wurde Phlobaphen abgeschieden, das nach der Reinigung mit Alkohol und Wasser bei 110 ° C. getrocknet, die Zusammensetzung $C_{14}H_{21}O_4$ besass. Die Gerbsäure wurde nach Löwe mit Kochsalz gefällt. Es wurden dabei 4 Fractionen erhalten, die fast alle die gleichen Reactionen gaben. Eisenchlorid gab eine grüne Färbung, essigsaures Kupfer einen hellbraunen, salpetersaures Quecksilberoxydul einen hellgelben, essigsaures Blei einen gelben Niederschlag, Fehlingsche Lösung und Silbernitrat wurden reducirt. Die Gerbsäure der ersten und zweiten Fraction löst sich sehr schwer in kaltem Wasser, die dritte und vierte Fraction ist etwas leichter löslich, als die beiden ersten. Die Zusammensetzung der einzelnen Fractionen wurde wie folgt gefunden: 1. $C_{20}H_{22}O_8$. 2. $C_{20}H_{17}O_{10}$. 3. $C_{20}H_{17}O_{10}$. 4. $C_{20}H_{19}O_8$. Es wurden die Bleisalze der Gerbsäuren dargestellt und analysirt, ferner wurde deren Verhalten gegen Kaliumpermanganat und Kupfersalze untersucht. Beim Schmelzen mit Aetznatron liefern die Gerbsäuren Gallussäure. Durch Erhitzen mit Schwefelsäure von 1,5 % im geschlossenen Rohre bei 100° C. wurde aus den Säuren Ellag- und Gallussäure gebildet, aber keine Glykose. Mit Leimlösung wurde ein sehr voluminöser, sehr langsam sich absetzender Niederschlag gebildet. Beim Versetzen von 50 cc wässeriger 10 %iger Gerbsäurelösung mit 2 g Hautpulver zeigte es sich, dass die Lösung der zweiten und dritten Fraction nach 5 Tagen Leim nicht mehr fällt und durch Eisenchlorid nur noch schwach gefärbt wird. Dieselben Resultate gab die erste Fraction nach 6, die vierte nach 8 Tagen. Die Diffusionsfähigkeit durch Pergament, sowie durch Fischblase ist sehr gering.

Primulaceae.

Ueber Giftprimeln; von Kobert[1]). Bekanntlich bewirkt der intimere Kontact der Oberhaut mit den behaarten Theilen der Primula obconica Hautausschläge. Die intensive hautreizende Wirkung wird durch eine Substanz verursacht, die das gelblichgrüne Secret enthält, welches in der Köpfchenzelle der kleinen Drüsenhaare, ferner an den Zellen der langen Trichome und auf den Epidermiszellen der betreffenden Organe sichtbar ist. Chemisch zeigte das Secret folgende Eigenschaften. Es ist sammt den Krystallen, welche in dem Secret an der Luft sehr bald auftreten, in Wasser unlöslich, aber leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Terpentinöl, Benzol, Aether, concentrirter Schwefelsäure. Die ätherische Lösung lässt beim Verdunsten ausserordentlich grosse, schiefrhombische Prismen und Nadeln von gelber Farbe anschiessen. In 10/%iger Kalilauge löst sich das Secret, in 25—30%iger färbt es sich dunkelgrün, dann braun. Primula sinensis ruft im grossen und ganzen ähnliche

1) Münch. med. Wchschr. 1900, S, 1644.

Vergiftungserscheinungen hervor. Das Gift sitzt ebenfalls im Secret der Drüsenhaare. Dasselbe lässt unter dem Mikroskop nur wenige, meist nadelförmige Krystalle anschiessen, auf Zusatz von Salzsäure vermehrt sich jedoch deren Zahl ausserordentlich, auch treten sie dann zu Büscheln, Garben und sphäroïden Aggregaten zusammen. Primula auricula hat kurze und lange Trichome. Die kurzen haben eine köpfchenartige Endzelle, aber kein Secret, die langen Trichome haben keine köpfchenartige Endzelle. Vergiftungserscheinungen sind nicht bekannt. Bei Primula officinalis haben die kurzen und die langen Trichome eine abgerundete Endzelle, aber kein Secret. Die ganze Pflanze enthält das neutrale Glykosid Primulin, welches den Saponinsubstanzen nahe zu stehen scheint und daher ebenfalls local reizend wirken dürfte, falls der Saft auf wunde Hautstellen kommt. Lewin tritt dafür ein, dass unsere Primel denselben Giftstoff wie Primula obconica enthält, was Verfasser aber nicht glauben möchte.

Ranunculaceae.

In Rücksicht auf die von Senft[1]) beobachtete Verwechselung des Rhizoms von *Hydrastis Canadensis* mit dem Rhizom von Aristolochia serpentaria lieferte F. Collin[2]) eine Beschreibung dieser Drogen und erläuterte deren anatomischen Bau an der Hand von Abbildungen. Abgesehen von den Structurunterschieden[3]) welche eine Verwechselung beider Drogen bei einigermaassen sorgfältiger Prüfung ausschliessen dürften, ist das Rhizom der Aristolochia serpentaria schon an dem aromatischen Geschmacke und eigenthümlichen Geruche, welcher zugleich an Kampher, Terpentin und Valeriansäure erinnert, erkenntlich, während das Hydrastis-Rhizom geruchlos ist und äusserst bitter schmeckt. Verfälschungen der Hydrastisdroge mit den Wurzeln von Stylophorum diphyllum Nutt. und Cypripedium parviflorum Wild., welche Vogl[4]) anführt, sind leicht zu erkennen, insofern letztere Pflanzen zu den Monokotyledonen gehören.

Ueber die Alkaloïde von Delphinium Staphysagria machte Katz[5]) einige vorläufige Mittheilungen. Obgleich das Delphinin bereits seit 1819 bekannt, also eins der am frühesten bekannten Alkaloïde ist, so ist seine Erforschung doch noch sehr mangelhaft. So z. B. sollen sich zwei Alkaloïde, die Stojanow in den Samen auffand, nur durch ein Atom Wasserstoff und die Krystallform unterscheiden. Es gelang nun dem Vortragenden, durch einfaches Umkrystallisiren die nadelförmigen Delphininkrystalle in tafelförmige Delphininkrystalle zu verwandeln, und er nimmt daher vorläufig nur die Existenz des Delphinins und des von F. B. Ahrens ent-

1) Pharm. Post. 1899. Juli u. Dec. 2) Journ. d. Pharm. et de Chim. 1900, S. 309. 3) Vgl. Tschirch und Oesterle: Anatom. Atlas f. Pharmakogn. 4) Vogl: Commentar zur Pharm. austr. 1892.
5) Pharm. Centralh. 1900, S. 518.

deckten Staphysagroïns in den Samen an, während er das Delphinoïdin und Staphysagrin der anderen Forscher für Zersetzungsproducte hält. Die Vorversuche, welche angestellt wurden, um die ungefähre Menge des in den Samen enthaltenen Alkaloïds zu bestimmen, zeigten, dass hierzu die Keller'sche Methode unbrauchbar war, da beim Entfetten der Samen mit Aether wie mit Petroläther der grösste Theil der Alkaloïde in die Aetherfettlösung ging und aus derselben durch Ausschütteln mit Salzsäure wegen eintretender Emulsionsbildung nicht wieder zu isoliren war. Es wurde weiter sogar gefunden, dass durch Extraction mit Aether und darauf mit Alkohol die Samen vollständig vom Alkaloïd befreit werden konnten. Es wurden daher 50 kg Samen in dieser Weise verarbeitet. Es resultirte 15 kg dunkelgrünes fettes Oel und 1,5 kg spirituöses Extract. Da Katz sich vorläufig nur mit dem Delphinin beschäftigen wollte und sich das spirituöse Extract als frei von dieser Base erwies, so wurde bislang nur das ätherische Extract auf Delphinin verarbeitet, theilweise durch Fällen der Aetherfettlösung mit ätherischer Oxalsäurelösung, zum grössten Theil jedoch durch Ausschütteln der Aetherfettlösung mit Weinsäure, welche mit dem Fett keine Emulsion bildete. Das aus der Weinsäurelösung auf gewöhnliche Weise (durch Aether mit Ammoniak) dargestellte Alkaloïd war durch Ausschütteln der sauren Lösung von der anhaftenden grünen Farbe weder mit Aether, noch mit Petroläther zu befreien, während das Alkaloïdsalz in Chloroform mit sammt der grünen Farbe hineinging. Es wurde daher das Alkaloïd auf folgendem Wege gereinigt: Die weinsaure Lösung wurde mit Rhodannatrium gefällt, die farblose, den grössten Theil des Alkaloïdes enthaltende Flüssigkeit mit Ammoniak und Aether ausgeschüttelt, wobei das Delphinin mit dem Abdampfen des Aethers und Umkrystallisiren aus Alkohol in glänzenden farblosen Krystallen erhalten wurde. Die Reste des im Rhodanniederschlag enthaltenen Alkaloïds wurden erhalten, indem der Niederschlag in Aceton gelöst, mit Ammoniak und Aether ausgeschüttelt und mit diesem, nunmehr wieder freien Alkaloïd die obige Procedur noch öfters wiederholt wurde. Ausbeute aus 50 kg Samen 30 g Delphinin. Das reine Alkaloïd diente bereits für mehrere Versuche, Verbrennungen, Stickstoffbestimmungen und Herstellung von Salzen. Das Sulfat, Chlorid, Bromid, Acetat und Oxalat sind in Wasser, Methylalkohol, Alkohol, Aceton und Chloroform leicht löslich und waren bislang nicht krystallisirbar. Das Platindoppelsalz ist in Wasser, Alkohol und Chloroform, aus welch letzterem es in gelben Nadeln krystallisirt, leicht löslich und wurde dargestellt durch Vermischen von ätherischen Platinchlorid- und Delphinin-Lösungen. Es zeigt 13,5 % Platin. Methoxylbestimmungen nach Zeisel ergaben 20,7 % OCH_3 = 4 Molekül OCH_3, wenn man das durch Titration mit Jodeosin zu ca. 600 gefundene Molekulargewicht zu Grunde legt. Das Goldsalz wird, weil es in Wasser schwer löslich ist, auf gewöhnliche Weise dargestellt und dann aus Chloroform umkrystallisirt. Spaltungsver-

suche zeigten, dass verdünnte Schwefelsäure selbst bei Siedehitze nicht spaltend wirkt, während sowohl durch Kochen mit alkoholischem Barytwasser, als auch mit Bromwasserstoffsäure beide Male je ca. 20 % Benzoësäure, die durch den Schmelzpunkt von 120° und durch Titration identificirt wurde, abgespalten werden konnte. Das andere Spaltungsproduct konnte bislang nicht erhalten werden. Auf Grund dieser Resultate und der Löslichkeit der Salze in Chloroform hält der Vortragende das Delphinin für eine esterartige Verbindung.

Rhamnaceae.

Neuere Untersuchungen über Fructus Rhamni catharticae von Tschirch und Polacco[1]) haben als wesentliche Inhaltstoffe dieser Droge ergeben: Drei gelbe Farbstoffe (Rhamnocitrin, Rhamnolutin und Rhamnochrysin), Emodin als purgirend wirkender Bestandtheil, amorpher Zucker, Pectin und gummiartige Substanzen, Bitterstoffe, Chlorophyll, Fette und einen unter der Epidermis in mehreren Zellen vorkommenden, violetten Farbstoff, dessen chemische Zusammensetzung noch weiterer Untersuchung bedarf.

Ueber die Rhamninase und das Xanthorhamnin; von Charles und Georges Tanret[2]). Die zur Darstellung der Rhamninose benutzte Rhamninase wurde durch rasches Auslaugen der grob gepulverten Samen von Rhamnus infectoria mit kaltem Wasser und Versetzen der Kolatur (2 Theile Kolatur entsprechen 1 Theil Samen) mit ihrer doppelten Gewichtsmenge 80 %igen Alkohols gewonnen. Die durch diesen Alkoholzusatz ausgefällte Roh-Rhamninase wurde auf einem glatten Filter gesammelt, mit 80 %igem Alkohol ausgewaschen und zwischen Fliesspapier gepresst. Diese Paste enthält zwischen 28 und 50 % Trockensubstanz, ist in Wasser sehr leicht löslich und verliert selbst bei monatelangem Aufbewahren nichts an Activität. Verf. prüften die Wirksamkeit dieser Rhamninase, indem sie dieselbe auf wässerige Lösungen von Xanthorhamnin bei verschiedenen Temperaturen einwirken liessen. Diese Versuche ergaben, dass die günstigste Temperatur nahe bei 70° liegt und dass bei 85° die Rhamninase abgetötet wird. Wasser allein wirkt ebenfalls auf das Xanthorhamnin. Erhitzt man eine Lösung dieses Glukosids auf 50°, so beginnt sie sich nach etwa 5 Stunden zu trüben und scheidet langsam einen blassgelben, krystallinischen Niederschlag ab, der sich im Aussehen und in der Zusammensetzung beträchtlich von dem unterscheidet, welchen die Rhamninase hervorruft. Diese Substanz ist ein neues Glukosid, dessen procentuale Zusammensetzung der des Xanthorhamnins sehr nahe kommt und die bei der Hydrolyse mehr Rhamnose liefert, wie jenes. Die Rhamninase ist ohne Wirkung auf dieses neue, unlösliche Glukosid, welches demnach an der Bildung der Rhamninose keinen

1) Arch. der Pharm. 1900, No. 6.
2) Bull. de la Soc. chim. de Paris (3) 21, 1073/75.

Antheil hat. Die Lösung, aus der dieses Glukosid sich abgeschieden hat, enthält keinen Zucker, aber das in ihr enthaltene Xanthorhamnin ist bedeutend löslicher und stärker rechtsdrehend geworden, als es vorher war. Diese Beobachtungen stimmen mit mit den Angaben von Schützenberger überein, nach denen zwei Xanthorhamnine, α und β, existiren, die sich durch ihre Löslichkeit und ihre Zusammensetzung von einander unterscheiden.

Ueber die Alkaloïde von Ceanothus Americanus; von H. M. Gordin[1]). Ceanothus Americanus ist ein in einigen Staaten Nordamerikas vorkommender, kleiner Strauch, der zur Familie der Rhamnaceae zu rechnen ist. Die Wurzel ist adstringirend, die Blätter haben zeitweise als Ersatz für Thee Anwendung gefunden. Frühere Untersuchungen der Pflanze liegen vor von H. K. Bowman[2]), Clinch[3]) und Buckner[4]), welche die Bestandtheile der Blätter näher untersucht haben. Mittheilungen über ein in der Wurzel enthaltenes Alkaloïd wurden zuerst von Gerlach[5]) gemacht. Stiern[6]) gewann ein Alkaloïd aus der Wurzel von Ceanothus reclinatus, untersuchte dasselbe aber nicht genauer. Da dieser Körper durch Bleiacetat gefällt wurde, ist es zweifelhaft, ob er mit dem Gerlach'schen Alkaloïd identisch ist. Letzterer nannte das von ihm entdeckte Alkaloïd Cenothin. Er gewann es als ein weisses, körniges Pulver, indem er die Wurzel von Ceanothus Americanus mit angesäuertem Wasser extrahirte, das Extract alkalisch machte und mit einer Mischung aus Aether und Chloroform ausschüttelte. Nach Gerlach enthält die Wurzel etwa 0,5 % Alkaloïd. Aus der vom Verfasser untersuchten Wurzel wurden nur 0,2 % gewonnen. Der von Gerlach dargestellte Körper ist keine einheitliche Verbindung, er ist vielmehr als ein Gemisch von einer in Aether löslichen und einer in Aether unlöslichen Substanz anzusehen. Löst man das nach obiger Methode gewonnene Rohproduct in heissem Alkohol, so scheidet sich beim Abkühlen der Lösung ein bei 249° C. schmelzender Körper aus; löst man denselben in angesäuertem Wasser, filtrirt und fällt durch Ammoniak, so erhält man eine bei 255° C. schmelzende, schneeweisse Substanz, die in Aether fast unlöslich, in Alkohol sehr schwer löslich ist und ein Pikrat bildet, das sich in Alkohol schwer löst. Behandelt man die alkoholische Mutterlauge in gleicher Weise, so gewinnt man einen bei 200° C. schmelzenden weissen Körper, der sich in Aether und Alkohol leicht löst und ein in Alkohol leicht lösliches Pikrat bildet. Der Verf. will seine Untersuchungen fortsetzen und wird demnächst Näheres über diese Körper berichten.

Ribesiaceae.

Dass die *rothe Johannisbeere* der Gärten nicht von einer ein-

1) Pharm. Rev. 1900. 2) Amer. Journ. Pharm. 41, S. 195.
3) Ebenda 56, S. 131. 4) Ebenda 63, S. 428. 5) Ebenda 63, S. 332.
6) Pharm. Rundsch. 2, S. 122.

zigen Art Ribes, sondern mindestens von drei Species dieser Gattung abstammt, wird von Janczewski[1]) betont. Die vorwaltend in Betracht kommende Art soll nicht die im nördlichen Schweden als einzige Species vorkommende, der er den Namen Ribes rubrum L. belassen hat, sondern eine von ihm als Ribes domesticum bezeichnete sein. Ausserdem kommt noch, aber in untergeordnetem Maasse, Ribes petraeum Wulf. in Betracht. Verschiedene Bastarde scheinen in den Gärten vorhanden zu sein. 1. R. rubrum L.: Kelchblätter oben bräunlich (mit rothen Flecken); Antheren deutlich gegen die obere Seite des Staubblattes konvergirend, mit sehr schmalem Konnektiv; Blüthenboden hohl, ohne Diskus; obere Wand des Ovarium konvex, mit dem Grunde des Griffels einen Winkel bildend; Frucht mit einem durchsichtigen Schnabel (der frischen Basis des Griffels, dessen obere Partie schwarz und trocken) unter dem absterbenden Kelche. Heimath: Nord- und Osteuropa (Norwegen, Schweden, Finnland, Lappland, Dänemark, Norddeutschland, Polen, Russland bis zum Kaukasus und Ural). Eine verwandte Species in Lithauen und Norddeutschland, auf Bornholm mit R. rubrum vorkommend, ist R. lithuanicum Jancz. mit grüngelben Kelchblättern und ohne Schnabel auf der Spitze der Frucht. — 2. R. domesticum Jancz.: Kelchblätter gelbgrün; Antheren abgeplattet, mit fast seitlicher Dehiscenz; Blüthenboden flach, mit hervorspringendem Diskus in Form eines fünfkantigen Ringes; Frucht ohne durchsichtigen Schnabel, der Diskus als trockne Falte daran kenntlich. Heimath: West- und Mitteleuropa (Grossbritannien, Frankreich, Belgien, Niederlande, Schweiz, Süddeutschland), in nördlichen Ländern nur naturalisirt. Dieser Art nahe verwandt ist R. macrocarpum Jancz. (Vaterland unbekannt), welche die grössten Johannisbeeren der Gärten liefert. Sie unterscheidet sich durch ihre aussen etwas gefleckten und stark nach unten gebogenen Kelchblätter, den ebenfalls gefleckten Diskus und den tiefer gespaltenen Griffel; ferner durch ihre grossen, dicken, stumpflappigen Blätter und die nur am Grunde beblätterten Reiser. — 3. R. petraeum Wulf.: Kelchzipfel gewöhnlich an den Ränden gewimpert, innen fast roth; Blüthenboden und Antheren wie bei Ribes rubrum; die obere Wand des Ovarium kegelförmig, ohne deutliche Grenze in den Griffel übergehend; Frucht geschnäbelt. Blätter spitz, fünflappig, häufig mit dicken Haaren an der Oberfläche. Heimath: Europa von den Pyrenäen und Grossbritannien bis zum Kaukasus, Asien (Sibirien, Armenien, Turkestan, Persien, im Amurgebiet, bis Japan und Kamschatka) und Nordafrika (Atlas). Mit R. petraeum nahe verwandt sind R. moupinense Franck und R. himalayense Royle (R. rubrum var. himalayense), beide mit behaarten Blättern.

---

1) Compt. rend. T. 130, S. 588.

Rosaceae.

Verfälschung der Flores Koso. Kösters[1]) stellte in vielen gerebbelten, ganz besonders aber in fein gepulverten Blüthen, welche er aus Apotheken bezogen hatte, fest, dass dieselben ohne Ausnahme männliche Blüthen, Achsen, Blattstielreste und andere Verunreinigungen bis zu 10 % enthielten. Da die männlichen Kosoblüthen stark brechenerregend wirken und in Folge dessen die beabsichtigte wurmtreibende Wirkung vereiteln, so ist es durchaus nothwendig, dass das Kosoblüthenpulver seitens der Apotheker einer genauen mikro- und makroskopischen Untersuchung unterworfen wird. Verfasser empfiehlt, bei der mikroskopischen Prüfung kleine Mengen des Pulvers in Chloralhydrat (eine Auflösung von 5 g Chloralhydrat in 2 g Wasser) einzubetten und bei 400facher Vergrösserung zu betrachten. Die Pollenkörner sind ausserordentlich charakteristische, kugelförmige Gebilde von 33 bis 35 μ Grösse, welche mit drei spaltenförmigen Austrittsstellen versehen sind. Man hat dann ferner auf die Anwesenheit der charakteristisch gebauten Zellen der Faserzellschicht der Antheren, sowie auf Reste der Kelchblätter der männlichen Blüthen zu fahnden. Vor Allem empfiehlt es sich, dass die Apotheker Bündelwaare kaufen und das Pulvern der Droge im eigenen Laboratorium machen lassen. Verfasser ist der Ansicht, dass das jetzt in Misskredit gekommene Arzneimittel dann bald den Platz im Arzneischatz wieder einnimmt, der ihm gebührt, die Geheimmittel gegen Bandwurm aber dann wieder verschwinden würden.

Rubiaceae.

Ueber die Chinarindencultur in Bolivien. Die Ausfuhr von Chinarinde hat infolge des grossen Preisfalles dieses Gegenstandes sehr nachgelassen. Viele Anpflanzungen sind dadurch völlig entwerthet worden, da es sich bei den hohen Beförderungskosten nicht mehr lohnte, sie abzuernten. Naturrinde, also Rinde von Wildbäumen, wird nur noch aus Cochabamba und auch nur in geringen Mengen ausgeführt. Es ist das eine sehr dicke, nur von Drogisten benutzte Rinde, die nach Gewicht, während die Culturrinde nach unit, d. h. nach Procent Chinin und Pfund bezahlt wird. Die beste Rinde wächst in den Thälern, in denen die Zuflüsse zum Beni fliessen, in einer Höhe von 2000—3000 m. Sie hat hier einen Chiningehalt von 5—7 %. Der am Mapiri in tiefer liegenden Gegenden angepflanzte Chinabaum hat einen geringeren Chiningehalt. Ehe ein Baum trägt, vergehen 9—12 Jahre. Zur Gewinnung seiner Rinde wird er 30—60 cm über der Erde abgehauen, schlägt aber wieder aus. Doch sind die dann in grösserer Zahl hervorwachsenden Aeste so dünn, dass

1) Pharm. Ztg. 1900, 306.

man es bis jetzt noch nicht für vortheilhaft gefunden hat, sie zu schälen. Ein Baum von mittlerer Grösse liefert etwa 4,5 kg frische Rinde, die beim Eintrocknen auf 2,2 kg zusammenschrumpfen. Ausnahmsweise kommen aber Erträge von 6,8—9 kg trockner Rinde vor. Das Trocknen erfolgt auf Gerüsten und ist nach 3 bis 4 Tagen vollendet[1]).

Cortex Chinae. Das D. A.-B. IV lässt als officinelle Rinde jetzt nur noch diejenige von Cinchona Succirubra zu, was Caesar & Loretz[2]) vom praktischen Standpunkte aus nicht für richtig halten, da bei der Beschränkung des deutschen Apothekenconsums auf diese eine Rindensorte dieselbe leicht einen unberechtigten Werthstand einnehmen kann, während die Rinden anderer gleichwerthiger, cultivirter Cinchonen doch immer die Möglichkeit eines richtigen Ausgleichs ergeben hätten.

Nach einem Aufsatze von J. P. Lotsy[3]) berichtete Ed. Schaer[4]) *über den Ort der Alkaloïdbildung in der Cinchonapflanze.* Betreffs der Ausführung der Untersuchungen, durch welche die interessanten Ergebnisse gewonnen wurden, muss hier auf die Originalarbeiten verwiesen werden. Von den erhaltenen Resultaten sind die folgenden hervorzuheben: Das junge Cinchonablatt enthält sehr viel mehr Alkaloïd (in Procenten ausgedrückt) als das ausgewachsene Blatt. Bei jungen Blättern von Cinchona succirubra wurde ein Gehalt von durchschnittlich 1 %, bei ausgewachsenen ein solcher von $^{1}/_{10}$ % Alkaloïd gefunden. Andererseits wiegt aber ein vollentwickeltes Blatt z. B. 3,0 g (Trockengewicht), während ein junges nur 0,25 g wiegen kann. Während demnach der Gehalt des ausgewachsenen Blattes zehnmal niedriger sein kann als derjenige des jungen Blattes, so kann doch das erstere erheblich mehr Alkaloïd enthalten als das junge Blatt. Die in den Blättern einer Cinchona succirubra oder einer C. Ledgeriana vorhandene Alkaloïdmenge würde mehrmals hinreichen, um bei regelmässiger Ausfuhr nach der Rinde die in letzterer abgelagerte Menge von Alkaloïd zu bilden. Ein Ledgeriana-Baum mit 10000 Blättern könnte nach den angestellten Versuchen 2 kg Alkaloïd im Jahre bilden. Dies geschieht jedoch in Wirklichkeit nicht. Die Gründe für diese Thatsache können verschiedener Art sein, z. B. die Umsetzung des Alkaloïds in andere Stoffe. Nachgewiesen ist, dass die Blätter nicht immer morgens leer bezw. alkaloïdfrei sind, und dass die Witterung auf die schwächere oder intensivere Bildung und Abfuhr des Alkaloïds einen Einfluss ausübt. Als wichtigste durch zahlreiche Beobachtungsreihen festgestellte Punkte werden angeführt: 1. Succirubra-Blätter enthalten, da sie in 24 Stunden den ganzen vorhandenen Vorrath an die Rinde abgeben können, eine mehr als genügende Menge

1) Mitth. d D. Landw. Ges. 1900.
2) Caesar und Loretz, Geschäftsbericht Sept. 1900.
3) Mededeelingen uit's Lands platentuin (Java).
4) Ber. d. D. pharm. Ges. 1900, S. 124.

Alkaloïd um die in der Rinde vorkommende Quantität bilden zu können. II. Ein alkaloïdreiches Succirubra-Blatt kann in zwölf Stunden „leer“ d. h. so gut wie alkaloïdfrei werden. III. Das Verschwinden dieses Alkaloïds kann nicht in einem Verbrauch durch das Blatt selbst liegen, da das abgeschnittene Blatt weder im Dunkeln noch im Lichte im Stande ist, dasselbe zum Verschwinden zu bringen, selbst dann nicht, wenn dem Blatte hierzu statt 12 Stunden 36 Tage Zeit gelassen werden. IV. Ein „leeres“, am Stamme stehendes Cinchonablatt ist im Stande, innerhalb 12 Stunden neues Alkaloïd zu bilden. V. „Leere“ abgeschnittene Blätter sind ebenso im Stande, wenigstens innerhalb einiger Tage Alkaloïd zu bilden. Man ist daher zu folgenden Schlüssen berechtigt: Das aus dem Succirubra-Blatt verschwindende Alkaloïd wird nach dem Stamme abgeführt. Das Alkaloïd, welches später in demselben Blatte sich wieder vorfindet, ist durch das Blatt selbst gebildet. Demnach wird das in den Blättern der Cinchona succirubra gebildete Alkaloïd nach der Rinde befördert und dort angehäuft. Durch mikrochemische Untersuchungen ist festgestellt, dass das Alkaloïd als im Zellsaft gelöste Substanz weitergeführt wird, während dasselbe in der Rinde in Form amorpher Körner abgelagert ist. Als Schlussfolgerung der vorliegenden Untersuchungen darf mit hoher Wahrscheinlichkeit angenommen werden, dass bei den Cinchonen das Alkaloïd in den Blättern gebildet wird, von da nach dem Stamme weitergeführt und daselbst entweder in seiner ursprünglichen Form oder in Form einer neuen Verbindung — wobei ein anderes als das aus den Blättern hergeführte Alkaloïd entsteht — abgelagert wird. Als indirecten Beweis für die Berechtigung dieser Ansicht ist auch die Thatsache anzusehen, dass die primäre Zweigrinde, die bekanntlich als Abfuhrorgan für die in den Blättern entstehenden Stoffe fungirt, beträchtliche Mengen Alkaloïd enthält, während die primäre Wurzelrinde daran besonders arm ist. Dafür spricht auch die sehr grosse Alkaloïdmenge, die in dem Blattstiele, dem directen Abfuhrorgane des Blattes, angetroffen wird. Im letzten Theile der Arbeit wird die Frage der Alkaloïdsynthese in der Pflanze erörtert, bei deren Klärung nach Ansicht des Verfassers die Pflanzensäuren — bezüglich der China-Alkaloïde die Chinasäure — in erster Linie heranzuziehen sein werden. Letzterer Punkt soll der weitere Gegendstand seiner Studien sein.

In den Vereinigten Staaten wurde vor einigen Jahren bei knapper Zufuhr von Rio Ipecacuanha eine kleine Parthie *Carthagena-Ipecacuanha* eingeführt. Die Zollbehörden suchten diesen Import zu verhindern, weil diese Sorte nicht die „officinelle“ Droge sei und zur Verfälschung benutzt werden würde. Nachdem jedoch auf Grund botanischer Autoritäten die Abstammung beider Ipecacuanhasorten von derselben Pflanze und durch chemische Untersuchungen auch der gleiche, wenn nicht höhere Gehalt der Carthagena-Ipecacuanha erwiesen war, ist die Sperre der letzteren aufgehoben und haben viele tausend Pfund Carthagena-Ipeca-

cuanha ihren Weg nach Nordamerika gefunden. Nach La Wall und Pursel[1]) ist in der That der Alkaloïdgehalt der Carthagenasorte höher und stellt sich in der vollständig trocknen Waare auf 1,92—2,40, im Durchschnitt 2,11 %.

Ueber die *Gattung Psathura auf der Insel Réunion* berichteten E. Heckel und F. Schlagdenhauffen[2]). Diese Gattung, zur Familie der Rubiaceae gehörig, wird auf Réunion und in Madagaskar durch vier Arten repräsentirt. Die Blätter dieser Pflanze werden in Form von Aufgüssen von der dortigen Bevölkerung als Heilmittel benutzt. Die eine Art, Psathura angustifolia J. de Cordemoy, liefert ein stärker riechendes und angenehmer schmeckendes Getränk als die übrigen Arten. Nach Untersuchungen von Kobers sollen die Blätter von Ps. angustifolia einen dem Koffeïn ähnlichen, wenn nicht identischen Körper enthalten. Die Verff. konnten dies indessen nicht bestätigen. Sie fanden in den Blättern von Psathura augustifolia weder ein Alkaloïd, noch einen Bitterstoff, noch einen zur Xanthingruppe zu rechnenden Körper. Sie konnten in diesen Blättern reichliche Mengen von Gerbstoff sowie einen eigenthümlichen Farbstoff nachweisen. Der letztere geht unter der Einwirkung von Schwefelsäure in Erdbeerroth über, mit eisenchloridhaltiger Schwefelsäure entsteht eine Violettfärbung. Die Blätter der anderen Psathuraarten, Ps. borbonica Gmel., Ps. polyantha Cord., Ps. tenniflora A. Rich. enthalten die gleichen Stoffe, wenn auch in anderen Mengenverhältnissen. Koffeïn und ähnliche Körper konnten in denselben ebenfalls nicht nachgewiesen werden.

Salicaceae.

H. A. D. Jowett[3]) hat aus sogenannter schwarzer *Weidenrinde* ein neues Glykosid isolirt, welches mit Schwefelsäure eine farblose Lösung giebt, während Salicin die Schwefelsäure blutroth färbt. Jowett bezeichnet das neue Glykosid mit Namen Salinigrin. Es ist in der Rinde zu etwa 1 % enthalten und bildet einen weissen krystallinischen Körper vom Schmp. 195° C. Es löst sich in 52,2 Theilen Wasser und 218,2 Theilen Alkohol bei 15° C. und ist linksdrehend: $[\alpha]_D = -87,3°$. Das Glykosid ist nach der Formel $C_{13}H_{16}O_7$ zusammengesetzt, bei der Hydrolyse wird es in d-Glykose und m-Oxybenzaldehyd gespalten.

Santalaceae.

Mittheilungen über die Sandelholz- und Sandelholzölproduction in Ostindien. Die Heimath des Sandelholzbaumes ist Mysore, wo derselbe stets von der Regierung monopolisirt worden ist. Er kommt auch in Coorg und in einigen Districten der Bombay- und

1) Amer. Journ. Pharm. 1900, S. 377. 2) Rép. d. Pharm. 1900, S. 54.
3) Proc. Chem. Soc. 1900, 5. April.

Madraspräsidentschaften vor. Aber der Mysorestaat schliesst ungefähr sieben Achtel des ganzen Handels ein. Das gesammte Areal der Sandelholzpflanzungen ist etwa 5450 englische Quadratmeilen gross. In den Districten Kolar und Chitaldroog ist Sandelholz rar und von geringer Qualität, ebenso in Theilen von Tumkur und Bangalore. Gänzlich fehlt es in den Hochlanden, die die Provinz von Osten und Süden begrenzen. Die vollständig ausgewachsenen Bäume oder die abgestorbenen werden ausgegraben und nach den Lagerhäusern, „Kothis" genannt, gebracht, wo man sie von der Rinde befreit und in Wurzel-, Stamm- und Zweigholz sortirt. Es bestehen jetzt 18 verschiedene Verkaufssorten, von Primastammholz bis herunter zu Abfällen (chips) und Sägemehl (sawdust). Die Holzvorräthe werden jährlich in öffentliche Auctionen gebracht, und zwar abwechselnd nach den verschiedenen Kothis im November und December. Fast alles verkaufte Holz nimmt seinen Weg per Bahn nach Bombay oder nach den Häfen der indischen Westküste: Goa, Hanovar, Kundapur, Mangalore u. s. w. Von da wandert es nach Europa, China und anderen Theilen von Indien. Die Destillation von Sandelholzöl wird nach Pigot nur noch an der Westküste Ostindiens betrieben und zwar nach einem rohen, unrationellen Verfahren. Die vor 1860 in Mysore vorhanden gewesenen Destillirapparate sind ausser Betrieb gesetzt worden. Auf die von der Regierung ausgeschriebene Concession zur Destillation ist Nichts erfolgt, wahrscheinlich aus dem Grunde, weil ein Monopol von derselben nicht garantirt werden kann und die Einrichtungen für eine rationelle Verarbeitung von Sandelholz sehr kostspielig sind. Nur vermittelst solcher lässt sich ein Fabrikat erzielen, welches den gegenwärtigen hohen Anforderungen entspricht[1]).

Sapotaceae.

Ueber gereinigte Balata und Guttapercha; von G. Arends[2]). Der Vortragende hat gefunden, dass sich die im Allgemeinen der Guttapercha sehr ähnliche Balata (der Milchsaft verschiedener Mimusops-Arten, Sapotaceae) ebenso reinigen und zu pharmaceutischen Präparaten (Traumaticin etc.) verarbeiten lässt, wie die Guttapercha. Man löst die vorher mit angesäuertem Wasser ausgekochte und dann gut nachgewaschene und getrocknete Balata in einem Gemisch aus gleichen Theilen Petroleumäther und Tetrachlorkohlenstoff, lässt die Lösung klar absetzen, giebt die klare Flüssigkeit in eine Destillirblase, welche etwas Wasser enthält und destillirt das Lösungsmittel ab. Die zurückbleibende grauweisse Masse wird zur Entfernung der letzten Reste des Lösungsmittels mit Wasser ausgekocht, dann sehr sorgfältig ma-

---

1) Frühjahrsbericht 1900 von Schimmel & Co.

2) Vortrag, gehalten auf der Naturforscherversammlung zu Aachen 1900; Pharm. Centralh. 1900, 631.

laxirt und in Stangen ausgerollt. In derselben (billigen) Weise lässt sich auch Guttapercha reinigen, nur ist hier zu berücksichtigen, dass manche Handelssorten eine Bleichung des Destillationsrückstandes mit etwas Chlorlauge verlangen. Bei dieser Gelegenheit machte der Vortragende auf die Verwendbarkeit des billigen Tetrachlorkohlenstoffs in pharmaceutischen und analytischen Laboratorium aufmerksam. Derselbe ist vielfach im Stande, das Chloroform und andere Lösungsmittel zu ersetzen.

Scrophulariaceae.

Die Werthbestimmung der Folia Digitalis gestaltet sich nach Caesar & Loretz[1]) unter Zuhilfenahme der nur wenig modificirten Keller'schen Methode so zuverlässig, dass es nicht verständlich erscheint, weshalb grade für diese wichtige Arzneidroge im neuen Arzneibuche keine Gehaltsbestimmung vorgeschrieben ist (? B.). Caesar & Loretz haben mit sicherem Erfolg schon seit Jahren sämmtliche Digitalisblätter ihrer Sammler auf den Digitalingehalt untersucht und fügen ihren früheren Veröffentlichungen über den Gegenstand nunmehr die folgenden allgemein wichtigen, z. Th. auch von anderen Autoren schon früher beobachteten Thatsachen zu. Der Digitoxingehalt der Digitalis erreicht gewöhnlich seinen Höhepunkt im August und September und ist hauptsächlich auch von den Witterungsverhältnissen abhängig; trockne Hitze erhöhte und längere Regenperioden verminderten den Gehalt. Von September ab geht derselbe ausserdem stark zurück. Bei den in diesem Jahre erhaltenen Parthien Folia Digitalis schwankte der Gehalt an Reindigitoxin in trockener Droge zwischen 0,220—0,409, im Durchschnitt ca. 0,280 %, ähnlich wie im vorigen Jahre. Zwischen an derselben Stelle von wildgewachsenen Pflanzen eingesammelten Digitalisblättern von blühenden und nichtblühenden Pflanzen konnten wieder, wie auch in den vorhergegangenen Jahren, keine Gehaltsunterschiede constatirt werden, welche die Pharmakopöevorschrift rechtfertigen, dass nur von blühenden Pflanzen eingesammelte Blätter Verwendung finden sollen. Bei den Culturversuchen ergab sich, dass Ende September vorigen Jahres von denselben zweijährigen Pflanzen, welche Mitte August einen Reindigitoxingehalt von 0,288 % ergeben hatten, derselbe nur noch 0,185 % betrug. Die einjährige Cultur, welche Mitte August 1899 geprüft 0,188 % Reindigitoxin besass, ergab Anfang Juli dieses Jahres von zweijährigen gutentwickelten blühenden Pflanzen an genau derselben Stelle nur noch 0,140 %. Es lieferten demnach diese Culturversuche von Digitalis bislang keineswegs günstige Resultate.

---

1) Caesar u. Loretz, Geschäftsbericht Sept. 1900.

Simarubaceae.

Beiträge zur Kenntniss der Simarubacee Samadera indica Gärtn. lieferte J. L. B. van der Marck[1]). Die Früchte und die Rinde sind im Jahre 1858 von Rost van Tönningen und 1872 von de Vrij einer Untersuchung unterworfen. Das gefundene Samaderin, als Hauptbestandtheil, wurde aber in so geringer Menge erhalten, dass seine Eigenschaften nicht weiter verfolgt werden konnten. Verf. hat nun von neuem die einzelnen Pflanzentheile untersucht; die Ergebnisse dieser Arbeit in chemischer Beziehung sind folgende. — Untersuchung der Samen. — Die Samen gleichen in ihrer äusseren Gestalt den Mandeln, sind auch wie diese sehr ölreich, sie haben einen Fettgehalt von 63 %, als dessen Säurezahl 4,786, Verseifungszahl 215,36, Esterzahl 210,574, Jodzahl 117,5 ermittelt wurde. Das Oel besteht aus 87,7 % Trioleïn, 8,41 % Tripalmitin und 3,89 % Tristearin. Durch 95 %igen Spiritus wurde aus den entfetteten Samen eine bittere Tinctur erhalten, welche zur Syrupsdicke eingedampft, beim Zusatze von Wasser einen harzartigen Körper absetzte, der bei weiterer Behandlung als aus zwei Stoffen bestehend sich erwies, nämlich aus einem wachsartigen Fette und einem dunkelbraunen Harzpulver. Die Flüssigkeit selbst wurde zur Syrupsconsistenz eingedickt und mit absolutem Alkohol gemischt, worauf ein nicht bitter schmeckender Niederschlag ausgeschieden wurde, welcher 18,03 % Stickstoff enthielt und als Gliadin bezeichnet wird. Die von diesem Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit schied nach dem Eindampfen einen weissen krystallinischen Niederschlag aus, der als Rohrzucker erkannt wurde. Das Filtrat davon zeigte Alkaloïdreaction und wurde demgemäss weiter behandelt, das Resultat waren hellgelbe, bitter schmeckende Krystalle. Sie erwiesen sich als identisch mit denen, die aus der Rinde erhalten wurden. — Untersuchung der Rinde. — Durch Behandlung der Rinde mit warmem Spiritus und Zusatz von Wasser wurde gleichfalls ein Harz erhalten, welches an Chloroform einen stark fluorescirenden Stoff abgab. In der vom Harz abfiltrirten Flüssigkeit wurden verschiedene Substanzen gefunden, Oxalsäure, Eisen, Calcium, Magnesium, Kalium, Schwefelsäure, Salzsäure und ein Gerbstoff aus der Gruppe der Phloroglukotannoïde, ferner ein Bitterstoff und zweierlei Krystalle; die einen fast weiss und sehr bitter, identisch mit den früher genannten und höchst wahrscheinlich mit dem von Rost van Tönningen aus Samadera indica abgeschiedenen Samaderin. Sie scheinen ein Anthrachinonderivat zu sein. Sie sind sehr schwer löslich in Alkohol, haben kein Krystallwasser, ihr Schmelzpunkt liegt bei 255°. Die Elementaranalyse ergab: Gefunden: C = 62,45 %, H = 6,5 %, O = 31,5 %; Berechnet für $C_{39}H_{34}O_{11}$: C = 62,36 %, H = 6,1 %, O = 31,54 %.

1) Inaug.-Diss.; Nederl. Tijdschr. voor Pharm. Chemie en Toxicol., October 1900.

Der andere Theil der Krystalle war stark gelb, sehr bitter und zeigte andere Krystallform. — Untersuchung der Wurzel und des Holzes. — Die Hauptmasse der Wurzel bestand aus anorganischen Salzen. Das Holz wurde mit 70 %igem Spiritus ausgezogen, das Extract zur Trockne verdampft und mit Aether behandelt. Es resultirte ein schön grün fluorescirender gelber Farbstoff mit bitterem Geschmack, der sich nicht krystallisiren liess. Ferner wurde aus dem Extract ein Bitterstoff erhalten, aus dem sich schliesslich Krystalle darstellen liessen, löslich in kochendem Wasser, in Chloroform und Alkohol, schwerlöslich in Aether. Der Geschmack war bitter, die Wirkung auf Insecten tödtlich, auf Frösche lähmend. Der Stoff steht vielleicht dem Quassin sehr nahe. Die Thierversuche ergaben, dass das Samaderin bei kaltblütigen Thieren eine totale Lähmung der willkürlichen Muskeln verursacht, welche begleitet ist von sehr frequenter Athmung; der Tod erfolgt entweder durch Versagen der Athmungsorgane oder durch allgemeine Intoxication. Bei Warmblütern ist die Wirkung weniger heftig, obwohl die Lähmungserscheinungen dieselben sind.

Ueber die Bestandtheile der Samen von Brucea sumatrana. Als Specificum gegen Dysenterie werden in Asien neuerdings die Samen von Ko-Sam (Brucea sumatrana Roxb.) angewendet, deren wirksamer Bestandtheil nach Heckel und Schlagdenhauffen[1]) Quassin ist. Die Samen enthalten: 57,140 % gelbes Oel; 0,413 % Quassin und harzige Substanz (isolirt durch Chloroform); 6,972 % Quassin, Saponin, Bitterstoff, Zucker und Eiweiss (isolirt durch Alkohol); 20,500 % Gummi; 5,937 % unlösliche Eiweisskörper; 3,699 % Salze; 5,339 % Cellulose. Sowohl die Rinde des Stammes, wie die der Wurzel von Brucea sumatrana besitzen den gleichen wirksamen Bestandtheil. Da jedoch schon länger die Samen von Brucea antidysenterica als Mittel gegen Dysenterie bekannt sind und diese gleichfalls Quassin enthalten, so bilden obige Samen durchaus kein neues Mittel. Ausserdem besitzen wir in den Quassiaarten bereits Drogen mit reichem Quassingehalte.

Solanaceae.

Zur quantitativen Bestimmung des Alkaloïdgehaltes der Folia Belladonnae, Hyoscyami und Stramonii eignet sich nach E. Schmidt[2]) das modificirte Keller'sche Verfahren ebensogut, wie zur Bestimmung der Granatwurzelrindenalkaloïde und der Alkaloïde anderer Drogen und Extracte. Es wurden damit ebenso exacte und übereinstimmende Resultate erzielt, wie bei den chlorophyllfreien Drogen. Die vom Verfasser in Gemeinschaft mit Litterscheid und Feist angewendete Methode ist die folgende: 10 g fein gepulverter und über Aetzkalk bis zum

1) Rép. d. Pharm. 1900, 145. 2) Apoth.-Ztg. 1900, No. 2.

constanten Gewichte getrockneter Blätter der genannten Pflanzen übergiesst man in einem Arzneiglase mit 90 g Aether und 30 g Chloroform, fügt nach kräftigem Durchschütteln 10 cc 10%iger Natronlauge, zu und lässt hierauf das Gemisch, unter häufigem kräftigen Umschütteln, 3 Stunden lang stehen. Alsdann versetzt man die Mischung noch mit 10 cc oder nöthigenfalls soviel Wasser, bis sich das Blätterpulver beim kräftigen Umschütteln zusammenballt und die darüberstehende Chloroform-Aetherlösung sich vollständig klärt. Nach einstündigem Stehen filtrirt man hierauf 60 g (= 5 g der angewendeten Blätter) von der klaren Chloroform-Aetherlösung durch ein trockenes, gut bedecktes Filter in ein Kölbchen und destillirt etwa die Hälfte davon ab, um Ammoniak u. s. w. zu entfernen. Ein weiteres Abdestilliren ist zu vermeiden, um eine Einwirkung des Chloroforms auf die gelösten Alkaloïde, die sich durch Bildung von Hydrochlorid bemerkbar macht, zu verhindern. Die in dem Kölbchen verbliebene, tief grün gefärbte Chloroform-Aetherlösung bringt man alsdann in einen Scheidetrichter, spült das Kölbchen noch dreimal mit je 5 cc Aether nach und schüttelt hierauf die vereinigten Flüssigkeiten mit 10 cc $^1/_{100}$-Normalsalzsäure tüchtig durch. Nach vollständiger Klärung, nöthigenfalls nach Zusatz von noch soviel Aether, dass die Chloroform-Aetherlösung auf der sauren Flüssigkeit schwimmt, filtrirt man letztere durch ein kleines, mit Wasser angefeuchtetes Filter in eine etwa 200 cc fassende Flasche aus weissem Glase. Alsdann schüttelt man die Chloroform-Aetherlösung noch dreimal mit je 10 cc Wasser aus, filtrirt auch diese Auszüge nach der Klärung durch dasselbe Filter, wäscht letzteres noch mit Wasser nach und verdünnt die gesammte, vollständig farblose Flüssigkeit mit Wasser auf etwa 100 cc. Nach Zusatz von soviel Aether, dass die Schicht des letzteren etwa die Höhe von 1 cm erreicht, und von 5 Tropfen Jodeosinlösung (1:500 in Alkohol gelöst) lässt man hierauf soviel $^1/_{100}$-Normalkalilauge, nach jedem Zusatze die Mischung kräftig durchschüttelnd, zufliessen, bis die untere wässerige Schicht eine blassrothe Farbe angenommen hat. Bei dieser Rücktitration der nicht gebundenen $^1/_{100}$-Normalsalzsäure fügt man zweckmässig zunächst je 1 cc $^1/_{100}$-Normalkalilauge auf einmal zu, schüttelt nach jedem Zusatze kräftig um und fährt mit diesem Zusatze fort, bis die wässerige Flüssigkeit bei Betrachtung gegen einen weissen Untergrund eine deutlich blassrothe Färbung zeigt. Hierauf fügt man der Mischung 1 cc $^1/_{100}$-Normalsalzsäure zu und schüttelt von neuem kräftig um. Hierdurch tritt naturgemäss wieder vollständige Entfärbung der wässerigen Schicht ein. Alsdann beginnt man die Rücktitration von neuem, indem man jetzt jedoch nur 0,1 cc $^1/_{100}$-Normalkalilauge auf einmal zusetzt, dann schüttelt und mit diesem Zusatz bis zum Eintritt der Endreaction (blassrothe Färbung der wässerigen Schicht) fortfährt. Zieht man die zur Rücktitration gebrauchten cc $^1/_{100}$-Normalkalilauge von 11 (der Zahl der angewendeten cc $^1/_{100}$-Normalsalz-

säure) ab, so ergiebt die Differenz diejenige Zahl von cc $^1/_{100}$-Normalsalzsäure, welche zur Sättigung der in 5 g trockenen Datura-, Stramonium- oder Belladonnablättern enthaltenen Alkaloïde erforderlich war. Die Berechnung der auf diese Weise ermittelten cc $^1/_{100}$-Normalsalzsäure geschieht der Einfachheit wegen auf Atropin, bezw. Hyoscyamin; 1 cc $^1/_{100}$-Normalsalzsäure entspricht daher 0,00289 g Atropin oder Hyoscyamin. Salzsäure und Kalilauge müssen natürlich vorher aufeinander eingestellt sein. Ein weiteres wichtiges Moment ist die Beschaffenheit des als Indicator benutzten Jodeosins. Dasselbe muss den Anforderungen des D. A. B. IV. entsprechen. Unter Anwendung von obiger Methode wurde gefunden: in Belladonnablättern im Mittel: a) wildgewachsen 0,40 % Alkaloïd, b) cultivirt 0,26 % Alkaloïd (auf Atropin berechnet); in Stramoniumblättern, cultivirt, im Mittel 0,40 % Alkaloïd (auf Atropin berechnet); in Hyoscyamusblättern a) in den Blättern (ohne Stiele): I. 0,2762, II. 0,2861 % Alkaloïd; b) in den Blattstielen: I. 0,363, II. 0,365 % Alkaloïd (auf Hyoscyamin berechnet). Der Alkaloïdgehalt der Hyoscyamusblätter und Stiele ist im Vergleich mit dem von anderer Seite gefundenen ein sehr hoher.

Der Alkaloïdgehalt von Scopolia carniolica ist nach Dohme und Engelmann bedeutend grösser als der von Atropa Belladonna.

Nach H. Kraemer[1]) ist die *Form und Anordnung der Calciumoxalatkrystalle in Datura Stramonium* verschieden von denen in anderen Solanaceen. Die kryptokrystallinischen Formen, die sich in ausserordentlicher Menge im Parenchym der Wurzel und des Stammes finden, sind in den Blattstielen und Nerven durch Prismen, Pyramiden und Rosetten ersetzt, während in der Blattsubstanz die Prismen und Pyramiden ausschliesslich rosettenförmig angeordnet sind. Die Krystalle gehören vermuthlich sämmtlich dem monoklinischen System an.

Hyoscin in Daturablüthen. Hyoscin stellte Hesse aus den Blüthen der in China einheimischen Datura alba her, und zwar hatte Verf. zur Abscheidung des Alkaloïds Sodalösung angewendet, wodurch bewiesen sein soll, dass die Behauptung von E. Schmidt, nach welcher das Hyoscin durch Sodalösung inactivirt werde, nicht zutreffend ist[2]).

Ueber die chemischen Bestandtheile der Mandragorawurzel; von Max Wentzel[3]). Die Mandragorawurzel, Alraunwurzel, welche früher im Volksleben eine so grosse Rolle spielte, hat Wentzel unter Thoms Leitung einer eingehenden chemischen Untersuchung unterzogen, wobei er folgendes feststellen konnte: Das von Clouzel und Richardson in der Mandragorawurzel constatirte und von Felix B. Ahrens zuerst näher untersuchte Alka-

1) Bull. Torrey Bot. Club. 1900, p. 37; Pharm. Journ. June 16, p. 639.
2) Pharm. Centralh. 1900.
3) Dissert. Berlin, E. Ebering. 1900.

loïd Mandragorin ist kein einheitlicher Körper, sondern ein Basengemisch, welches vorwiegend aus Hyoscyamin besteht, in geringer Menge begleitet von einer dem Hyoscyamin isomeren Nebenbase, welche als das von Ladenburg im Jahre 1881 aufgefundene Hyoscin mit Sicherheit identificirt werden konnte. Das in dem Basengemische ebenfalls aufgefundene Atropin ist vermuthlich erst bei der Darstellung durch den Einfluss der Alkalien aus dem Hyoscyamin entstanden, da das Atropingoldsalz bei der fractionirten Fällung des Basengemisches mit Goldchlorid nicht beobachtet werden konnte. Ausser den ätherlöslichen Alkaloïden, dem Hyoscyamin und dem Hyoscin, wurde ein wasserlösliches Alkaloïd isolirt, dass sich als ein α-Methoxy-n-Methylpiperidin erwies. Andere Körper, welche in der Mandragorawurzel aufgefunden wurden, sind: Ein Körper von der Formel $C_{32}H_{40}O_2$, der vermuthlich ein Alkohol ist. Durch Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung konnte eine Fettsäure isolirt werden, die sich als identisch mit Myristinsäure erwies. Da letztere auch fertig aus der Mandragorawurzel isolirt werden konnte, so liegt es nahe, an einen genetischen Zusammenhang zwischen dem Körper $C_{32}H_{40}O_2$ und der Myristinsäure zu denken. Ein in der Wurzel vorhandenes Phytosterin entspricht vermuthlich der Formel $C_{14}H_{26}O_3$. Ferner wurden ermittelt Chrysatropasäure $C_{10}H_8O_4$ und 4,36 % Glukose.

Solanin ist nach Albo[1]) in den Solanaceen, welche es enthalten, in allen Organen, aber am reichlichsten in den Samen vorhanden. Der Gehalt nimmt während des Keimens ab und nimmt wieder zu, wenn die Pflanze sich der Reife nähert. Albo hält es nicht für eine wandernde Form von Proteïnsubstanz, noch für ein reines sekretorisches Product, sondern für einen wahren Reservestoff, den die Pflanze in der frühen Periode ihrer Entwicklung verbraucht.

Ueber die Vermehrung des Solaningehaltes in Kartoffeln veröffentlichte Schnell[2]) neue Mittheilungen. In einem früheren Aufsatze[3]) war bereits angegeben, dass die Vermehrung des Solaningehaltes mit den im Frühjahr an den Kartoffeln auftretenden grauen Flecken in ursächlichem Zusammenhang steht, und dass diese Flecken auf Pilzwucherung zurückzuführen sei. In seinem Auftrage nun wurden diese Flecken von Weil bacteriologisch untersucht und 12 verschiedene Bacterienarten aus ihnen isolirt. Von diesen haben zwei, Bacterium I und II, besonderes Interesse, weil sie bei Thieren, nach subcutaner Injection dieselben Erscheinungen wie bei einer Solaninvergiftung hervorrufen. Ausserdem ruft Bact. I auf Gelatine gezüchtet den charakteristischen in Kartoffelkellern auftretenden Modergeruch hervor. Die Prüfung der Reinculturen auf ihr Verhalten auf sterilisirten gesunden Kartoffeln stiess auf Schwierigkeiten, da es nicht gelang, dieselben

1) Ann. agron. XXV, S. 621; Pharm. Journ. 1900, S. 639.
2) Apoth.-Ztg. 1900, 133. 3) dies. Bericht 1898, 208.

mehrere Wochen rein zu erhalten. Besser gelangen die Versuche mit Kartoffelbrühe, welche erhalten wurde, indem 500 g geschälte und gereinigte Kartoffeln auf dem Reibeisen zu feinem Brei zerkleinert, mit Wasser übergossen, abgepresst und solange nachgewaschen wurden, bis 1000 cc Flüssigkeit erhalten wurden. Der Solaningehalt wurde nun vor und nach der Impfung nach der in oben erwähntem Aufsatze angegebenen Methode bestimmt, wobei zwischen der ungeimpften und geimpften Brühe Unterschiede insofern auftreten, als die erstere stets klar filtrirte und aus der mit Ammoniak übersättigten, schwefelsauren Flüssigkeit stets grössere Mengen phosphorsaurer Salze auskrystallisirten, während bei der geimpften Brühe starke Trübungen eintraten, und die phosphorsauren Salze fehlten. Als Reagentien auf Solanin wurden Aethylschwefelsäure, Selenschwefelsäure und Tellurschwefelsäure angewendet, wobei sich ergab, dass erstere sowohl beim Auflösen des Solanins in dem Gemisch von Alkohol und Schwefelsäure, als auch beim Ueberschichten der alkoholischen Solaninlösung auf Schwefelsäure, die charakteristische Reaction lieferte, im Gegensatz zu der Bauer'schen Mittheilung über Tellurschwefelsäure[1]). Bei den Kartoffeln war eine Zunahme des Solaningehaltes nicht nachzuweisen; wohl aber fanden sich in der ursprünglich solaninfreien Kartoffelbrühe bei Impfung mit Bact. II nach 10 Tagen 0,009 g und nach 14 Tagen 0,026 g Solanin. Es ist also hier die Solaninbildung durch Bacterienwirkung erwiesen.

Die Entstehung des Solanins in den Kartoffeln führt B. Weil[2]) mit Sicherheit auf die Thätigkeit zweier Bacterien zurück, die von ihm zuerst isolirt und Bact. solaniferum non colorabile bezw. colorabile genannt werden.

Weitere Beiträge zur Chemie des Tabaks lieferte R. Kissling[3]) durch eine Arbeit über die Bestimmung des Harzgehaltes. Er bediente sich dabei der fractionirten Extraction mit Petroläther (Siedegrenze 35 bis 55° C.) dann mit Aether und schliesslich mit 99 %ig. Alkohol in dem von ihm zur Nicotinbestimmung vorgeschlagenen Apparate. Die Extractionsdauer betrug 10 Stunden und zwar wurde der zerschnittene Tabak zunächst 5 Tage bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure getrocknet, fein gepulvert und dann in die Extractionshülse gefüllt. Eine kleine Portion wurde getrennt bis zur Gewichtsconstanz bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Der Petrolätherauszug wird nach Abdestilliren des Lösungsmittels mit bestimmter Menge Kalihydrat versetzt und mit Wasserdampf das Nicotin abdestillirt und im Destillate durch Titration bestimmt. Hierauf wird das Kalihydrat durch Kieselfluorwasserstoffsäure genau neutralisirt und die vorhandenen flüchtigen organischen Säuren mit Wasserdampf abdestillirt. Die Menge dieser Säuren ist so gering, dass sie unberücksichtigt bleiben können. Dann wird der Tabakauszug

1) dies. Ber. 1899, S. 424. 2) Pharm. Ztg. 1900, 901.
3) Chem.-Ztg. 1900, 499.

eingedampft, und Harz und Wachs mit Alkohol vom Kieselfluorkalium getrennt. Die alkoholische Lösung wird auf 0° zur Abscheidung des Wachses abgekühlt, abfiltrirt, und bei 0° mit abgekühltem Alkohol gewaschen. Aus der Lösung wird der Alkohol abdestillirt, der Rückstand bei 100° getrocknet und gewogen. Das Wachs wird auf einem Uhrglase ebenfalls bei 100° getrocknet. In gleicher Weise wird der ätherische Auszug behandelt und bei dem alkoholischen werden nur nach Entfernung der flüchtigen Stoffe die wasserlöslichen Stoffe mit heissem Wasser extrahirt, sonst wird genau in der beschriebenen Weise gearbeitet. Die Nicotinbestimmung des alkoholischen Auszuges ist auch etwas complicirter infolge des Gehalts an Ammoniak- und Amidverbindungen. Man kann die Bestimmung durch doppelte Titration mit Phenolphtaleïn und Phenacetolin vornehmen, da Nicotin gegen ersteres indifferent ist, doch ist der Farbenumschlag undeutlich. Zweckmässiger übersättigt man ganz schwach mit Schwefelsäure, dampft bis fast zur Trockne, verreibt den Rückstand während des Abkühlens mit einer Mischung aus gleichen Theilen Bimstein und Aetzkalkpulver und extrahirt mit Aether. Letzteren verdampft man und titrirt nun. Der Wachsgehalt schwankt nur innerhalb kleiner Grenzen 0,325 bis 0,213 %, der Nicotingehalt von 0,39 bis 5,45 %, der Harzgehalt von 3,88 bis 14,76 %. Ein directer Parallelismus zwischen Nicotin und Harzgehalt scheint nicht zu bestehen, jedoch auch kein entgegengesetztes Verhältniss. Das Nicotin ist an verschiedene Harzsäuren gebunden, die sich durch die verschiedene Löslichkeit unterscheiden. Der Zusammenhang desselben scheint so zu sein, dass das in Petroläther lösliche Harz freiwillig Sauerstoff aufnimmt, und dadurch in Petroläther unlöslich, aber ätherlöslich wird. Bei weiterer Oxydation entstehen dann Harzsäuren, die nur in Alkohol löslich sind, und schliesslich solche, die sich nur in verdünnten Alkalien lösen. Jedoch müssen weitere Versuche erst lehren, inwieweit aus dem Verhältnisse, in denen die verschiedenen Harzsäuren vorhanden sind, Schlüsse auf das Alter des Tabaks gezogen werden können.

Sind Bacterien die Ursache der Tabaksfermentation?; von Oskar Loew[1]). Die Veränderungen, welche in den fermentirenden Tabakshaufen vor sich gehen und die Entwickelung des Aromas zur Folge haben, wurden bekanntlich der Thätigkeit von Bacterien zugeschrieben, eine Ansicht, die Verf. früher auch für die wahrscheinlichste gehalten hat. Erst als er aus dem Innern fermentirender Haufen Blätter entnahm und den geringen Wassergehalt (meist 20—25 %) derselben beobachtete, begannen ihm Zweifel aufzusteigen, denn die Bedingungen für eine gedeihliche Entwickelung von Bacterien schienen ihm hier nicht vorhanden. Eingehende mikroskopische Untersuchungen der Blattoberfläche belehrten ihn denn auch bald, dass gar kein Bakterienbelag vorhanden war. Aber auch in den Intercellularräumen der Blätter

1) Centralbl. f. Bact. u. Parask. II A., B. VI, 1900, S. 108.

fanden sich keine Kolonien, wie die Untersuchung der zerdrückten Blätter ergab. Wohl sieht man hier und da sporenartige Kügelchen, aber man kann lange suchen, ehe man in dem von den befeuchteten Blättern Abgeschabten etwas findet, das einem Bacillus ähnelt. Tabaksblätter bewahren bei 20—25 % Wassergehalt noch ein trockenes Aussehen und fühlen sich auch ganz trocken an. Sie sind in diesem Zustande, wenn überhaupt, nur ein höchst ungünstiges Substrat für verschiedene Pilze und erst recht für Bacterien. Auf gewisse Mikroben, die Fäulnissmikroben, übt das fermentirte Blatt eine auffallend ungünstige Wirkung aus; der in gut fermentirtem Tabak wohl stets vorhandene Ammoniakgehalt darf auf einen Fäulnissvorgang nicht zurückgeführt werden. Zur Beförderung der Fermentation sind in Amerika durchaus nicht überall Bacterien enthaltende ammoniakalische Flüssigkeiten im Gebrauch, die intelligenten Fabrikanten wenden nur frisch bereitete Lösungen von kohlensaurem Ammoniak an und diese nur, wenn der Tabak keine Neigung zum Fermentiren zeigt. In manchen Gegenden wird zum Besprengen des Tabaks eine Mischung von saurem Wein mit Melasse, Rum oder Süssholzextract verwendet. Aber auch wenn jede Besprengung mit organischen Stoffen unterbleibt, ist das Ammoniak schon durch den Geruch bei den fermentirenden Haufen bemerkbar. Dieses Ammoniak rührt wahrscheinlich zum Theil von zerstörtem Nicotin her. Während ferner verdünntes Tabaksextract ein günstiges Nährsubstrat für vielerlei Bacterien bildet, ist das bei steigender Concentration nicht der Fall. Es ist also ein Irrtum, zu glauben, dass das specifische Tabaksarom ein Bacterienproduct ist, denn dieses bildet sich auch unter Bedingungen, unter welchen gar keine Bacterien gedeihen können. Nach des Verf. Ansicht bleibt nichts anderes übrig, als die Oxydationsvorgänge beim Trocknen und Fermentiren des Tabaks den in den Tabaksblättern vorhandenen oxydirenden Fermenten zuzuschreiben, worüber er später noch weitere Mittheilungen machen wird. Die Frage, wie es komme, dass das feine Aroma des Habanatabaks nicht überall auftrete, wo oxydirende Fermente auf Nicotin wirken und dasselbe theilweise oxydiren, ist wohl dahin zu beantworten, dass wahrscheinlich durch trübes und regnerisches Wetter im Tabak unangenehme Nebenproducte erzeugt werden, welche das Aroma verdecken und darum wird man in Deutschland Tabak von Habanaqualität wohl nur ausnahmsweise erzielen können.

Ueber die Rauchproducte des Tabaks; von H. Thoms [1]).

Sterculiaceae.

Ueber frische Kolanüsse; von P. Carles [2]). Mit den Kolanüssen, welche in Afrika seit langer Zeit als ein ausgezeichnetes

---

1) Ber. d. D. pharm. Ges. 1900, S. 19; Apoth.-Ztg. 1900, 157.
2) Journ. de Pharm. et de Chim. 1900.

Mittel gegen sog. Heisshunger und Erschöpfung gelten, hat man in Europa bisher nur unsichere Resultate hinsichtlich ihrer Wirkung erzielt. Es ist dies darauf zurückzuführen, dass die Kolanüsse nicht in frischem Zustande erhalten werden können und infolge des Austrocknens ihre eigentliche Wirkungskraft verlieren. Beim Trocknen wird die in den frischen Kolanüssen enthaltene Oxydase zerstört, und die ursprünglich in löslicher Form vorhandenen Koffeïn- und Theobrominverbindungen werden in unlösliche Producte übergeführt. Die *Koloxydase,* auf welche der Verfasser im Jahre 1896 zuerst hinwies, ist die Ursache, dass die frischen Früchte beim Trocknen braun werden, dass drei Viertel der Alkaloïde in unlösliche Verbindungen übergehen, dass die galenischen Kolapräparate (Tinctur etc.) trüb werden. Durch die Oxydase wird das Chromogen in einen Farbstoff von grosser Beständigkeit übergeführt. Wenn die aus gerösteten Kolanüssen bereiteten Präparate (Wein, Tinctur, Extract) klar bleiben, so rührt das davon her, dass die Oxydase durch die Hitze abgetödtet worden ist. Schon bei einer Temperatur von 70° wird die fermentative Kraft der Oxydase zerstört. Bei Gegenwart einer hinreichen Menge Zucker bleiben die Eigenschaften der Oxydase in den Kolanüssen jahrelang erhalten. Unter dem eigentlichen *Kolanin* hat man die normale, natürliche und vollkommen lösliche Verbindung der in der Kolanuss enthaltenen Alkaloïde zu verstehen. Die Gesammtheit dieser Verbindungen findet man nur in den frischen Früchten. Kolanin ist kein Glykosid, wie man angenommen hat; theilt man eine frische Frucht in zwei Hälften und sterilisirt die eine, die andere aber nicht, so entsteht allerdings in der nicht sterilisirten Hälfte allmählich etwas Glykose, doch ist dies auf die Einwirkung der Oxydase auf vorhandenen Gerbstoff zurückzuführen. Stärke wird davon nicht angegriffen. Mit dem Worte *Kolaroth* bezeichnet man drei Producte: den Farbstoff der von Natur aus rothen Früchte, das Knebel'sche Roth und das Heckel'sche Kolaroth. Die beiden letztgenannten Stoffe sind vielleicht identisch. Sie entstehen durch Oxydation des Gerbstoffes durch die Oxydase der frischen Frucht. Den Werth der Kolanüsse nach ihrem Gehalt an Kolaroth bemessen zu wollen, wie es lange Zeit geschehen ist, ist ein Irrthum, denn man kann die Bildung des Farbstoffes nach Belieben verhindern, verzögern oder vermehren. Man muss das Kolaroth als ein pathologisches, „todtes" und unbestimmtes Product ansehen, man könnte es in Zukunft wissenschaftlich als „unlösliches Kolaroth" bezeichnen, während das eigentliche Kolanin, als ein normaler, natürlicher, und — wenigstens in Verbindung mit Oxydase — lebender Bestandtheil der Kolanuss „lösliches Kolaroth" zu benennen wäre. — Um nun pharmaceutische Präparate herzustellen, welche dieselbe Wirkung besitzen, wie sie die frische Kolanuss ausübt, ist darauf Bedacht zu nehmen, dass diese Präparate den frischen Saft der Kolanuss vollständig enthalten und nicht nur das eigentliche Kolanin, sondern auch die ursprünglich vorhandene

Oxydase, sowie die Phosphate des Calciums, Kaliums, Eisens und Mangans, welche in den frischen Nüssen vorhanden sind. Derartige Präparate hat man bisher nicht dargestellt, sie lassen sich aber auf dreierlei Weise bereiten: 1) In Form einer Pulpa, welche aus gleichen Theilen frischer Nuss und Zucker bereitet ist. Es ist dies das zuverlässigste Präparat, das weder durch die Einwirkung der Luft noch durch Wärme leidet. 2) In Form eines weinigen Syrups, welcher ein Fünftel seines Gewichtes frische Kolanuss enthält. Durch den Alkoholgehalt wird zwar die Gährung verhindert, jedoch wird der Saft trüb und trübt sich bei längerem Aufbewahren immer mehr. 3) In Form eines 1:10 mit spanischem Wein aus frischen Nüssen bereiteten Elixirs. Dasselbe wird jedoch ebenfalls bald trüb. Was im Vorstehenden bezüglich der Kolanuss gesagt ist, gilt auch im allgemeinen für alle übrigen pflanzlichen Producte, welche wahre Oxydasen enthalten. Durch Zucker werden ihre Eigenschaften hinsichtlich ihrer physiologischen Wirkung erhalten.

Kola in Kamerun; von L. Bernegau[1]). Die Kamerun-Kola von Cola acuminata erhielt Bernegau in frischem Zustande, noch in den Fruchtkapseln eingebettet, durch Vermittelung von Stolzenburg und Weiler. In jeder Fruchtkapsel, welche frisch grün ist, nach kurzer Zeit jedoch schon braun wird, liegen 4 bis 8 rosarothe Nüsse, eingehüllt in Fruchtfleisch von der Consistenz des Rinderfettes. Das Fruchtfleisch, welches in frischem Zustande weiss ist, nimmt an der Luft schnell einen gelblichen Farbenton an. Es strömt einen äusserst erfrischenden lieblichen Duft aus, ähnlich dem der Maréchal Niel-Rose. Zwischen Fruchtfleisch und den Kolanüssen ist noch eine dritte Hülle, aus einem dünnen Gewebe bestehend, welches im äusseren Ansehen an Muscat erinnert. Die Kamerun-Kolanuss hat fünf Samenlappen, im Gegensatz zu der als „echte Kolanuss" (Cola vera K. Sch.) bezeichneten Haussa-Kolanuss, welche namentlich auf dem Markte in Lagos zum Verkaufe gelangt, die nur zwei Samenlappen enthält. Beim Kauen schmeckt die Kamerun-Kola bittersüsslich, sie ist sehr schleimig, während die Haussa-Kola stark bitter schmeckt und nicht schleimig ist. Durch Ausziehen mit Chloroform erhielt B. aus beiden Nüssen reines Koffeïn. Der Farbstoff beider Arten ist Himbeerroth. Durch die Trockenmethode der Eingeborenen wird der Kolafarbstoff zerstört. Mit destillirtem Wasser gekocht, giebt die Kamerun-Kola ein schleimiges, rothbraun gefärbtes Decoct, das Decoct der liberianischen Nüsse ist schleimig. Das Kamerun-Kolaextract hat ein kaffeeartiges Aroma; der Nachgeschmack erinnert an Lakritz. Ein aus liberianischen Nüssen bereitetes Extract hatte ebenfalls ein kaffeeartiges Aroma und schmeckte angenehm, rein bitter. Getrocknet werden die Nüsse in Kamerun von den Eingeborenen, indem sie die einzelnen Samenlappen auf Sackleinwand ausbreiten und der Sonne aussetzen, bis dieselben

1) Tropenpfl. 1900, S. 80 u. 120.

hart geworden sind. In den Factoreien findet dann ein Nachtrocknen in der Sonne statt, worauf die Nüsse in Säcke verpackt werden. Kommen nun solche Säcke in Schiffsräumen mit noch feuchten Palmkernen zusammen, welche gähren, dann werden die Nüsse bald feucht und bilden so einen guten Nährboden für Pilze. Bernegau hält die Darstellung des Kolaextractes aus frischen Nüssen an der Küste für das Richtige; die fleischige Umhüllung der Nüsse, welche in frischem Zustande wie Maréchal Niel-Rosen duftet, wäre für Parfümeriezwecke zu verarbeiten.

Die Kolanuss; von K. Schumann[1]). Verf. hat festgestellt, dass die sogen. kleine Kolanuss von Cola acuminata P. d. Beauv., die grosse Kolanuss von Cola vera Schumann stammt. Bezüglich der näheren Beschreibung der beiden Pflanzen sei auf die ausführliche, mit Abbildungen versehene Wiedergabe der Abhandlung in der Apotheker-Zeitung[2]) verwiesen.

Holmes[3]) besprach die von K. Schumann hervorgehobene Thatsache, dass die *Kolanüsse* von Togoland (mit zwei Kotyledonen) von einer anderen Species Kola abstammen, als die Kolanüsse von Kamerun. Der Hinweis von Holmes, dass schon 1860 C. Barter das Vorhandensein von zwei verschiedenen Kolaarten, einer mit zwei Kotyledonen, welche die Foulahs Gonja nennen, und einer im Preise etwas niedrigeren mit vier, der sie den Namen Fatak geben, betonte, ist richtig; doch hat erst Schumann die beiden Species Cola acuminata und Cola vera Schum. botanisch genau differenzirt. Die erste hat spitze, fein gekrümmte Narben, während diese bei C. vera stumpf, breit und dicht an das Ovarium angepasst sind. Immer bleibt in Bezug auf Kola noch mancherlei Arbeit übrig, da ja z. B. botanisch noch die Herkunft der bei den Balis gegessenen Kola und der Coffeïngehalt dieser und anderer Kolanüsse zu bestimmen sind; auch die Früchte von Kola cordifolia, deren grosse Blätter als Umhüllung der Kolanüsse dienen, sowie der Coffeïngehalt der Blätter und anderer Theile der einzelnen Kolaarten bilden wissenschaftliche Untersuchungsobjecte.

Eigenthümliche Ausscheidung von Coffeïn aus Kolanüssen. Beim Aufbewahren gekörnter Kola in Flaschen und Metallgefässen beobachtete Quentin[4]) nach längerer Zeit, dass die Körner mit zahlreichen weissen Fasern bedeckt waren, die Verff. anfangs als Schimmelbildung ansah. Nach dem Behandeln der Körner mit Chloroform und Eindampfen der Lösung konnte durch Vergleichsobjecte der mikroskopische Beweis geliefert werden, dass diese Fasern thatsächlich aus Coffeïn bestanden.

1) Ber. d. D. pharm. Ges. 1900, 67.
2) Apoth. Ztg. 1900, 332.
3) Pharm. Journ. 1900, S. 665.
4) Répert. d. Pharm. 1899, 488.

Ternstroemiaceae.

Das Oel von Camellia drupifera wurde von Pottier [1]) untersucht. Dasselbe wird von den Eingeborenen in Tonkin genossen und findet auch als Haaröl, sowie als Heilmittel Anwendung; in Tonkin wird es als „Caydeau-So" bezeichnet. Die Samenkerne von Camellia drupifera liefern beim Auspressen 28 bis 35 % Oel; es schmeckt mild und wird nicht leicht ranzig. Sein spec. Gew. ist bei 15° C. = 0,980, das optische Drehungsvermögen = + 1,8 (im 200 mm-Rohr). Die Bromabsorptionszahl der Fettsäuren wurde zu 0,435, die Jodzahl zu 0,680 gefunden. Mit Schwefelsäure giebt das Oel bei der Heydenreich'schen Probe eine Braunfärbung; bei der Becchischen Probe tritt keine Reduction von Silber ein, auch liefert es keine Krystalle von arachinsaurem Kalium.

Tiliaceae.

Tiliadin und Vanillin aus Lindenrinde. In einer früheren Arbeit über einen cholesterinartigen Körper in der Lindenrinde machte W. Bräutigam [2]) bereits bekannt, dass es ihm gelungen sei, aus der Rinde von Tilia europaea einen krystallinischen Körper zu isoliren, den er in die Reihe der Pflanzencholesterine stellte und Tiliadin nannte. Der Körper ist nunmehr [3]) rein dargestellt und näher untersucht worden. Es zeigte sich dabei, dass das Tiliadin nicht in die Reihe der Cholesterine zu stellen ist, doch bleibt noch unentschieden, welcher Gruppe organischer Körper es angehört. Verf. theilt ihm die empirische Formel $C_{21}H_{32}O_2$ zu und stellte ein krystallinisches Spaltungsproduct des Tiliadins, sowie ein Oxydationsproduct und Chlor- und Bromverbindungen dar. Ferner gelang Bräutigam der sichere Nachweis von Vanillin in der Lindenrinde. Interessant ist eine Beobachtung Bräutigam's, nach welcher der grüne Algenbelag an der Wetterseite der Lindenstämme, welcher aus Pleurococcus vulgaris besteht, nadelförmige Krystalle enthält, welche durch einfache Extraction leicht zu erhalten sind. Die Natur dieser krystallinischen Inhaltstoffe ist noch nicht weiter erforscht.

Turneraceae.

Duchamp [4]) macht auf eine in Amerika therapeutisch vielfach verwendete Pflanze, *die Damiana,* aufmerksam, welche unter Umständen als Ersatz von Koka und Kola dienen könnte, ohne deren schädliche Nebenwirkungen auszuüben. Nach Nard, Bardet

1) Nouv. Remèd. 1900, S. 121.
2) Dies. Ber. 1899, 168. 3) Arch. d. Pharm. 1900, 7 und 8.
4) Petit Monit. de la Pharm. 1900, S. 3566.

u. a. gehört die Pflanze, welche als Turnera aphrodisiaca bezeichnet wird, zur Familie der Turneraceen; Dujardin-Baumetz und Egasse rechnen sie zu den Bixaceen, der Verf. hält sie für eine Portulacee. Sie soll zuweilen verfälscht im Handel vorkommen; zur Fälschung dienen Compositen, besonders Pflanzen aus der Gattung Bigevoolia. Nach einer Analyse von Henry Parson sind in der Damiana enthalten:

Wasser	9,06 %	Gerbstoff	3,46 %
Asche	8,37 „	Bitterstoffe	7,08 „
Chlorophyll, Weichharz, ätherisches Oel	8,06 „	Gummi	13,50 „
		Stärke	6,15 „
Hartharz	6,39 „	Säuren und Alkali	10,82 „
Zucker, Farbstoff, Extractivstoffe	6,42 „	Sticktoffsubstanzen	14,08 „
		Cellulose	5,03 „

Die Damiana findet Anwendung als Aphrodisiacum, sie wirkt harntreibend und wird als ausgezeichnetes Tonicum empfohlen. Die beste Form der Darreichung ist nach Ansicht des Verf.'s der Damianawein, welcher in der gleichen Weise wie Kokawein darzustellen ist

Umbelliferae.

Ueber Asa foetida; von John C. Umney[1]). Die englische Pharmakopöe verlangt, dass Asa foetida 65 % in 90 %igem Alkohol löslicher Bestandtheile enthalten soll. Umney hat eine grosse Zahl von Proben von den besten Sorten von Asa foetida, die sich im Handel befinden, im Laufe der letzten Jahre untersucht und gefunden, dass zur Zeit kein Durchschnittsmuster von Asa foetida im Handel erhältlich ist, welches diesen Anforderungen entspricht. Nach der Pharmakopöe der Vereinigten Staaten von Nordamerika soll Asa foetida nur 60 % in 94 %igem Alkohol löslicher Bestandtheile aufweisen. Wie gross der Unterschied im Aschengehalt bei verschiedenen Sorten ist, ergiebt sich aus folgender Zusammenstellung, in welcher der Aschengehalt verschiedener Proben in Procenten angegeben ist:

1.	3,2	(ausgelesene Thränen)	8.	45,7	(in massa)
2.	4,8	„ „	9.	57,8	„ „
3.	5,77	„ „	10.	62,2	„ „
4.	13,9	„ „	11	21,5	(Pulver)
5.	21,5	(Thränen und „in massa" gemischt)	12.	29,4	„
			13.	31,3	„
6.	35,5	(in massa)	14.	45,3	„
7.	44,1	„ „	15.	57,7	„

Betreffs der Löslichkeit der Asa foetida hält der Verf. die Anforderung des Arzneibuches für das Deutsche Reich für die zweckmässigste; hiernach sollen sich 50 % in officinellem Weingeist lösen. Bei der Bestimmung der Löslichkeit in 90 %igem Alkohol, welche er in der Weise ausführte, dass er den unlöslichen Theil zur Wägung brachte und aus der Differenz die Menge der lös-

1) The Chemist and Drugg. 1900.

lichen Bestandtheile berechnete, erhielt er folgende Procentzahlen:

1. 79,8	4. 48,6,	7. 29,7,
2. 50,15,	5. 48,4,	8. 21,5,
3. 51,5,	6. 46,1,	9. 21,1.

Die Löslichkeit in Alkohol wird wesentlich von der Stärke desselben beeinflusst. Es ist dies von Bedeutung für die Herstellung der Tinctura Asae foetidae, für deren Bereitung die englische Pharmakopöe 70 %igen Spiritus vorschreibt. Aus folgender Zusammenstellung ist der Unterschied in der Löslichkeit zwischen 70 % und 90 % Alkohol ersichtlich:

	löslich in 70 %igem Alkohol	löslich in 90 %igem Alkohol
Probe 1. Thränen und Masse gemischt	46,1 %,	50,85 %
„ 2. „in massa"	36,55 „	30,7 „
„ 3. ausgelesene Thränen . . .	68,9 „	66,9 „

Bei Feststellung der Anforderungen an Asa foetida ist auf die erwähnten Thatsachen Rücksicht zu nehmen; besonders ist auch zu beachten, dass der Aschengehalt bei gepulverter Asa foetida mit dem Feinheitsgrade des Pulvers in gewisser Beziehung steht; indem beim Trocknen flüchtige Bestandtheile verloren gehen und der Aschengehalt eine Erhöhung erfährt. Bei der Tinctur sollte ein bestimmter Extractgehalt gefordert werden. Es müsste dann je nach dem Gehalt der Asa foetida an alkohollöslichen Bestandtheilen eine im einzelnen Falle zu bestimmende Menge der Droge zur Darstellung der Tinctur Anwendung finden.

Zur Untersuchung von Asa foetida; von Russel W. Moore[1]). Zur Bestimmung des Harzgehaltes extrahirte Verf. 10 g des rohen zerkleinerten Gummis in einer Papierhülse im Soxhlet etwa 3 Stunden mit Alkohol, trocknete, mischte den Inhalt der Patrone innigst mit ausgeglühtem Sand und brachte das Ganze wieder in dieselbe Patrone, worauf nochmals etwa 4 Stunden mit Alkohol extrahirt wurde. Von 164 Mustern wiesen 140 unter 30 %, 7 30 bis 40 % 2 40—50 % und nur 6 über 50 % Harz auf.

Asa foetida. Durch die Forderung des D A.-B IV, dass der Aschengehalt höchstens 10 % und die alkohollöslichen Antheile mindestens 50 % betragen sollen ist nach Gehe & Co.[2]) wie diese schon wiederholt bemerkten Asa foetida in massa ausgeschlossen. Nur bei losen Thränen werden die genannten Zahlen erreicht, aber ihre Production reicht nach dem Dafürhalten von Gehe & Co. längst nicht mehr zu. Die Forderung wird daher voraussichtlich wie bisher ein pium desiderium bleiben. Dass Gehe & Co. mit ihrer Ansicht nicht allein stehen, beweisen die von Russel W. Moore und von John C. Umney veröffentlichten Analysen.

Ueber die Darstellung des Harzes von Thapsia garganica be-

1) Journ. Soc. Chem. Ind. 1899, S. 987, Chem. Rep. 1899, S. 381.
2) Gehe u. Co. Dresden, Geschäftsbericht 1900, April.

richtet Leroux[1]) folgendes: Thapsia garganica ist eine grosse Umbellifere der algerischen Flora. Der wirksame Stoff befindet sich hauptsächlich in der Wurzelrinde. Das alkoholische Extract derselben ist in Wasser unlöslich. Da sogar die grünen Blätter der Pflanze die Haut röthen, ist grosse Vorsicht nöthig und man nimmt die Entrindung der frischen Wurzel unter Wasser vor. Das Harz erhält man durch Destillation des bei 80 bis 90° C. aus der pulverisirten Rinde erhaltenen alkoholischen Perkolates, welches durch ein schwer trennbares Saponin schaumig und fluorescirend ist. Mit Benzol wird ein besseres Product erhalten, welches transparent, braun und teigartig ist, während das alkoholische undurchsichtig, blond und honigdick ist. Aetherische Oele und Benzin lösen das Harz nicht.

Valerianaceae.

Baldrian und Oxydase. Von P. Carles[2]). Die frische, der blühenden Pflanze entnommene Baldrianwurzel besitzt bekanntlich nicht den kräftigen, charakteristischen Geruch, wie er der getrockneten Wurzel eigenthümlich ist. Verascht man die gut gewaschene Wurzel oder deren Extract, so findet man in der Asche reichliche Mengen Mangan. Diese Thatsachen veranlassen den Verfasser zu der Annahme, dass im Baldrian eine Oxydase vorhanden ist, die bei der Umwandlung gewisser Körper während des Austrocknens der Wurzel eine Rolle spielt, wodurch der eigenthümliche Baldriangeruch hervorgerufen wird. Schneidet man die frische Baldrianwurzel durch, so wird sie auf Zusatz von Guajactinctur blau gefärbt. Reibt man die frische Wurzel mit wenig Wasser an, so bewirkt der filtrirte Saft ebenfalls eine Blaufärbung von Guajactinctur. Die gleiche Wirkung übt der Saft auf Guajakol und Hydrochinon aus, wenn auch in geringerem Maasse. Vermischt man den filtrirten Saft mit dem anderthalbfachen Volumen starken Alkohols, so scheiden sich weisse Flocken ab, die bald eine dunkle Farbe annehmen. Diese Flocken sind sehr empfindlich gegen Oxydase-Reagentien. Taucht man frische Baldrianwurzeln, die sich in einer geschlossenen Röhre befinden, zehn Minuten lang in siedendes Wasser ein, so findet man in denselben nachher keine Oxydase mehr vor. Theilt man den aus den erhitzten Wurzeln gewonnenen Saft in zwei Theile und setzt dieselben in flachen Schaalen der Einwirkung der Luft aus, so nimmt derselbe bald Baldriangeruch an. Setzt man zu einem Theile Oxydase hinzu, so beobachtet man, dass hier der Geruch weit früher und kräftiger auftritt, als in dem Theile, welcher keine Oxydase enthält. Aehnliche Erscheinungen beobachtet man an Wurzelschnitten, die man direct oder nach vorherigem Erkitzen an der Luft trocknet. Nach völligem Austrocknen ist allerdings die

1) Chem. Ztg. 1899, Rep. 302.
2) Journ. de Pharm. et Chimie. 1900. S. 148.

Intensität des Geruches der direct getrockneten und nach vorhergehendem Erhitzen getrockneten Wurzeln gleich; die letzteren unterscheiden sich von den ersteren nur durch eine mehr braune Farbe. Neben der Oxydase scheint nun bei der Geruchsentwickelung in der Baldrianwurzel das Mangan in organischer Bindung eine Rolle zu spielen und zwar unabhängig von der Oxydase. Die oxydirende Wirkung der Manganverbindungen bleibt anscheinend in dem mit alkoholischem Extract bereiteten sogenannten Ammoniumvalerianat — latent erhalten. Wenn daher diese galenischen Präparate bekanntermaassen durch chemische (Valerianate) oder durch das ätherische Baldrianöl in Rücksicht auf die physiologische Wirkung nicht ersetzt werden können, so ist dies vielleicht auf die in den galenischen Präparaten vorhandenen Manganverbindungen zurückzuführen. Vielleicht üben gerade diese „Sauerstoffbegleiter" eine eigenartige Wirkung auf die Zusammensetzung des Blutes und damit indirect auf das Nervensystem aus.

Zingiberaceae.

Nach Mittheilungen von Gaston Landes [1]) über die *Ingwerkultur* wird auf Jamaika von annähernd 25000 Personen der Anbau von Ingwer lohnend betrieben, welche gleichzeitig die Präparirung desselben zur Verschiffung besorgen. Von Jamaika aus hat sich der Anbau von Ingwer nach St. Lucia, Dominika und Barbados weiter verbreitet. Landes beschreibt eingehend die Cultur von Zingiber Zerunbet Rosc., wie sie in Martinique betrieben wird. Die beste Sorte besteht aus festen, trockenen Stücken von gleichartig heller Farbe. Geringere Qualitäten sind schwarz oder von anderer Farbe, runzelig, feucht und wenig aromatisch. Wird der Ingwer vor der Reife gesammelt, so werden die Rhizome beim Trocknen runzelig und sind weniger aromatisch, als wenn sie von der reifen Pflanze genommen werden. Das Trocknen muss sehr sorgfältig ausgeführt werden, da sonst die Rhizome schimmelig werden. Zur Verschiffung wird der Ingwer in Fässer verpackt.

B. Arzneischatz des Thierreiches.

Coccionella wird nach Untersuchungen von Rodney H. True [2]) vielfach verfälscht. Es zeigt sich dies in den sehr verschiedenen Resultaten, welche die Aschenbestimmung bei einer Reihe von Proben ergeben hat. Es wurde in folgenden 13 Mustern der angegebene Aschengehalt (berechnet auf trockene Droge) gefunden.

---

1) Rev. des Cultures Colonial 1900. S. 329; Pharm. Journ. 1900. 567.
2) Pharm. Review. 1900.

No.	% Asche	No.	% Asche
1	15,0,	8	20,1,
2	3,6,	9	19,1,
3	36,8,	10	7,2,
4	26,4,	11	34,0,
5	34,2,	12	35,2,
6	30,2,	13	12,0.
7	23,8,		

Ueber den Aschengehalt und Farbwerth von Cochenille und Karmin. Von George F. Merson[1]) Dem Verfasser kam zufällig ein Muster von Cochenille unter die Hände, welches beinahe 50 % Asche enthielt. Dies veranlasste ihn, eine Reihe von Cochenilleproben, wie sie sich im Handel befinden, auf ihren Aschengehalt zu prüfen. Gleichzeitig suchte er den Farbwerth dieser Proben zu ermitteln. Zu diesem Behufe schlug er folgenden Weg ein: 0,5 g fein gepulverte Cochenille werden in einem Kölbchen von 190 cc Inhalt mit 30 cc destillirten Wassers und 5 Tropfen Salmiakgeist zum Sieden erhitzt, hierauf filtrirt man durch Watte und wäscht mit Wasser nach, bis das Filtrat 100 cc beträgt. 25 cc des Filtrats bringt man in ein Stöpselglas, setzt 5 cc starke Salzsäure zu und soviel destillirtes Wasser, dass das Gesammtvolum 100 cc beträgt. Zu dieser Mischung lässt man aus einer Bürette Chlorkalklösung von 1 % Gehalt an wirksamem Chlor zufliessen, bis die rothe Farbe verschwunden ist. Die Zahl der verbrauchten cc Chlorkalklösung, multiplicirt mit 8, ergiebt die Menge Chlorkalklösung, welche zur Zerstörung des in 1,0 g Cochenille enthaltenen Farbstoffes erforderlich ist. Als eine Normal-Cochenille bezeichnet der Verfasser eine solche Waare, von der 1,0 g 20 cc obiger Chlorkalklösung zur Entfärbung erfordert; den Farbwerth derartiger Cochenille nimmt er = 100 an. Die Bestimmung des Farbwerthes von Karmin geschieht in derselben Weise mit dem Unterschiede, dass hier 0,1 g Karmin angewandt und der Farbwerth des Karmins, welcher die grösste Menge Chlorkalklösung verbraucht, = 100 gesetzt wird. Die gewonnenen Resultate sind in Tabellen zusammengestellt. Der Aschengehalt der Cochenille differirte von 2,4 bis 43,6 % der Farbwerth von 48 bis 114. Bei Karmin lagen die Zahlen zwischen 4,8 und 8,5 bezw. 31 und 100. Nach den Erfahrungen des Verfassers beträgt der Durchschnittsgehalt von echter Cochenille an Asche 2,5 %, jedenfalls soll er 4 % nicht überschreiten. Die von der englischen Pharmakopöe angenommene Grenze (=6 %) ist zu weit gezogen. Da eine genaue Beziehung zwischen Aschengehalt und Farbwerth der Cochenille nicht obwaltet, so empfiehlt sich, bei der Werthschätzung der Handelswaare beide Werthe festzustellen.

Ueber den *Einkauf des Moschus* en gros in Schanghai machte Tikhomirow[2]) einige Mittheilungen. Die Chinesen bedienen sich, um sich von der Echtheit der Waare zu überzeugen, eines In-

1) Pharm. Journ. 1900. 2) Intern. Congress f. Pharm. Paris 1900 2.—8. Aug: d. Pharm. Centralh. 1900 S. 510.

struments in Gestalt einer rinnenförmig hergestellten Sonde, in deren Höhlung ein scharfes Stilet liegt — in der Art eines Troikars. — Das Instrument wird in den zu untersuchenden Beutel eingestossen, einige Male herumgedreht, um sich auch von der Abwesenheit harter Verfälschungen zu überzeugen, dann wird das Stilet herangezogen und die daran haftende Masse auf ihren Geruch geprüft. Er muss harnähnlich, ammoniakalisch sein, den frischen, noch halbflüssigen Moschus kennzeichnend. Mit dem Aelterwerden des Moschus verschwindet er und macht dem „Moschusparfüm" Platz. Die Hauptbezugsplätze des Moschus sind für die Bewohner des himmlischen Reichs Tibet, Tonkin, China selbst, aber auch ein grosser Theil von Sibirien. Tikhomirow zeigte einen Beutel der geschätzten Droge aus der Provinz Semipalatinsk vor, die noch honigähnlich floss. Sie stammte vom Jahre 1900 und roch deutlich nach Ammoniak. Ein Beutel von 1899 war hart und hatte den Geruch verloren.

Ueber Darstellung und Fälschung des Leberthrans in Norwegen. Im Verlaufe eines Berichtes über medicinisch-klimatologische Erfahrungen im Eismeer giebt B. Rawitz[1]) auch über die Leberthranindustrie Norwegens einige recht bemerkenswerthe Beobachtungen bekannt, die das Interesse von Aerzten und Apothekern in gleicher Weise beanspruchen dürfen. Manche seiner Angaben laufen denen der pharmaceutischen Litteratur direct zuwider, andere wiederum dürfen als neu und beachtenswerth bezeichnet werden und tragen hoffentlich zur weiteren Erforschung der thatsächlichen Verhältnisse bei. In Norwegen wird nach Rawitz der für Deutschland bestimmte Leberthran weder durch Auspressen, noch durch Auskochen, noch auf eine der sonst in den Büchern angegebenen Weisen gewonnen, sondern lediglich durch sogenannte kalte Fabrikation. In Bergen, wo man aus der Bezeichnung „Bergenscher Leberthran" grosse Thranfabriken vermuthet, wird kein Dorschleberthran gewonnen, die Bergenser Kaufleute sind nur die Rheder vieler in den Lofoten usw. fischenden Fischerflottillen. Die Fabrikation des norwegischen Leberthrans ist nach dem Verfasser gewordenen Mittheilungen eine doppelte, und nach der Art der Fabrikation unterscheidet daher die norwegische Fischereistatistik „Dampfmedicinthran" und „Leberthran". Der Dampfmedicinthran wird dadurch gewonnen, dass man die Lebern dem überhitzten Wasserdampf aussetzt, dadurch die Hüllen, welche das Fett beherbergen, sprengt und so den Thran frei macht. Aber dieser Dampfmedicinthran ist, wie glaubwürdig versichert wurde, in Deutschland unverkäuflich, denn er soll den Anforderungen, welche die Pharmakopöe an die chemische Zusammensetzung des Dorschleberthrans stellt, in keiner Weise entsprechen. Wenn daher in manchen Büchern gesagt wird, dass der Leberthran durch Dampfeinwirkung gewonnen werde, so ist das für deutsche Verhältnisse direct falsch. Das Unzureichende des Dampfmedicin-

1) D. Med. Wschr. 1600, No. 13.

thrans erklärt auch die Erfolglosigkeit der Versuche unserer Hochseefischereigesellschaften, an Stelle des Dorschleberthrans den Schellfischleberthran zu setzen. Es werden an den deutschen Küsten jährlich viele Tausende von Schellfischen gefangen, deren Lebern ganz die gleiche Beschaffenheit wie die des Kabeljaus haben. Da aber in unserm die Fäulniss so begünstigenden Klima die noch zu erwähnende kalte Fabrikation nicht möglich ist, so können die Schellfischlebern bei uns nicht zur Leberthranfabrikation verwendet werden, eben weil sie nur durch Dampf entthrant werden können und Dampfthran unseren Vorschriften nicht genügt. Der in Norwegen fabricirte Dampfmedicinthran geht hauptsächlich, wie dem Verfasser gesagt wurde, nach Schottland und Frankreich. Derjenige Dorschleberthran dagegen, der allein den Anforderungen der deutschen Phamakopöe entspricht, und dessen Herstellung Rawitz in Tufjod auf Rolfsö kennen gelernt hat, wird durch kalte Fabrikation gewonnen. Das Klima in Norwegen, nördlich des nördlichen Polarkreises, muss ein überaus keimfreies sein, sonst könnte nicht Stockfisch gemacht werden. Einem so günstigen Klima allein ist die kalte Leberthranfabrikation zu verdanken. Die Lebern der frisch gefangenen Thiere kommen, natürlich ohne Gallenblase, in einem hölzernen Bottich von etwa $1^1/_2$ m Höhe und $2—2^1/_2$ m Durchmesser. Der Bottich wird bis fast zum Rande gefüllt und nun sich selbst überlassen. Unter der Einwirkung der Tag und Nacht scheinenden Sonne — denn auch die Wirkung der Mitternachtsonne ist hierfür von Bedeutung — schmilzt der Thran aus den Lebern aus. Nach etwa drei Wochen ist ein solcher Bottich fertig verarbeitet. Keine Spur von Fäulniss tritt während dieser Zeit in den sich selbst überlassenen Lebern auf, kein anderer Geruch als der charakteristische Leberthrangeruch ist zu spüren. Während der Dampfmedicinthran noch raffinirt werden muss, ist dies bei dem durch kalte Fabrikation gewonnenen nicht nöthig. Letzterer wird daher in der norwegischen Fischereistatistik einfach als „Levertran" bezeichnet. Unbekannt scheint in Deutschland die Thatsache der Verfälschung oder wenigstens Vermischung des Dorschleberthrans mit Haifischleberthran zu sein. Zur Vermischung wird der aus der Leber von Scymnus vulgarius (Laemargus borealis), dem Haakjaerring der Norweger (deutsch: Hackkai) gewonnene Thran genommen. Es werden ganze Fischerflottillen zur Jagd auf diesen Hai, die mit besonderen Angeln ausgeführt wird, ausgerüstet. Die Lebern dieser Thiere können $1—1^1/_2$ m lang und 10—15 cm breit werden (die Thiere selber werden bis 5 m lang). Da sie sehr viel billiger sind als die Dorschlebern und relativ viel mehr Thran geben, der auch durch kalte Fabrikation gewonnen wird, so ist der Nutzen bei der Vermischung dieses Thrans mit dem Dorschthran leicht ersichtlich. Ist es richtig, dass wie behauptet wird, der Haifischthran chemisch genau dieselbe Zusammensetzung besitzt wie der Dorschthran, so zwar, dass eine Beimischung des ersten zum zweiten nicht zu erkennen sein soll, dann würde es sich chemisch

um keine Verfälschung handeln. Immerhin aber genügt ein solcher vermischter Thran nicht den Bestimmungen des D. A.-B., welches einen reinen unvermischten Stockfischleberthran verlangt. Es dürfte physiologisch-chemisch nicht ohne Interesse sein, sagt der Verfasser schliesslich, den Haifischleberthran zu analysiren und des ferneren festzustellen, worauf eigentlich der Unterschied zwischen Dampfmedicinthran und dem durch kalte Fabrikation gewonnenen Leberthran beruht.

Kommt Cellulose in den Ossa Sepiae vor?; von Fr. N. Schulz[1]). Ambronn hat die Meinung ausgesprochen, dass in den Sepiaknochen neben Chitin eine Cellulose vorhanden sei. Er stützt sich hierbei einmal auf das Verhalten der durch Säure entkalkten organischen Stützsubstanz gegen Jod und Schwefelsäure, sowie gegen Chlorzinkjodlösung, sodann will er durch Schweitzersches Reagens diese Cellulose isolirt haben. Krawkow und Zander konnten sich der Ansicht Ambronns nicht anschliessen. Neuerdings hat nun Verf. die Angaben der oben genannten Autoren nachgeprüft. Die harte und spröde Schicht der Ossa Sepiae enthält neben einer organischen Grundsubstanz grosse Mengen von anorganischen Salzen und zwar vorwiegend kohlensauren Kalk. In Bezug auf die organische Grundsubstanz verhalten sich die beiden Theile der Sepia-Schulpe verschieden. Beiden Theilen gemeinsam ist eine reichliche Menge von Chitin. Während aber der weiche, poröse Theil als organische Grundsubstanz anscheinend ausschliesslich Chitin enthält, weist der harte, die Matrix darstellende Theil neben dem Chitin grosse Mengen von Eiweis auf. Behandelt man den harten Theil der Schaale nach dem Entkalken durch Salzsäure mit verdünnter Natronlauge, so gehen grosse Mengen von Eiweiss in Lösung. Bei der Neutralisation dieser Lösung mit Salzsäure entsteht ein Niederschlag, der sich im Ueberschuss von Salzsäure nur zum Theil löst. Der Niederschlag giebt die gewöhnlichen Eiweissreactionen. Dieses Eiweiss ist ursprünglich nicht in dieser in Alkali löslichen Form vorhanden, sondern anscheinend an einen anderen Komplex gebunden, aus welcher Bindung es durch die beim Entkalken angewandte Säure frei gemacht wird. Setzt man zu der alkalischen Eiweisslösung Kupferoxyd hinzu und neutralisirt mit Salzsäure, so erhält man einen feinen, blaugrünen Niederschlag, der bis zu 20 % Kupfer enthält. Der Kupferniederschlag stellt aber nichts Einheitliches dar, es ergaben sich keine konstanten Werthe für den Kupfergehalt. Durch einen Ueberschuss von Salzsäure wird das Eiweiss wieder in einen in Säure löslichen und unlöslichen Antheil getrennt. Im Schweitzerschen Reagens ist das Eisweiss auch löslich und aus dieser Lösung durch Neutralisation mit Salzsäure als Kupfersalz fällbar. Beim Zerlegen mit Salzsäure im Ueberschuss bleibt ebenfalls ein Theil des Eiweisses ungelöst, der also wohl imstande ist, Cellulose vorzu-

1) Zeitschr. f. physiol. Chem. Bd. XXII, 1900, S 124.

täuschen. In dem weichen Theil der Sepia-Schulpe lässt sich von diesem Eiweiss nichts nachweisen.

Ueber einen *eigenthümlichen Stoff in der Weinbergsschnecke* hat Ponderi[1]) Mittheilungen gemacht. Der mittelst Glycerin ausziehbare Stoff hemmt bei Einspritzung in die Drosselader den Kreislauf und wirkt auf Thiere tödtlich. Er enthält Schwefel und Phosphor. In seinem Verhalten gegen Fällungsmittel weicht er von den Peptonen ab.

Kampher als Sekret eines Thieres. Von O. F. Cook[2]). Wie Verf. nachweist, sondert die Diplopoden-Familie Polyzonium aus paarweise vorhandenen Rückenporen eine milchige Flüssigkeit ab, welche an der Luft sehr schnell dick wird und sich zu Fäden von ½ Zoll und mehr Länge ziehen lässt. Sie zeigt nicht nur den starken Geruch, sondern auch den scharfen, brennenden Geschmack des Kamphers. Beide Eigenschaften nehmen allmählich ab und verschwinden nach kurzer Zeit. Diese kampherhaltige Flüssigkeit ist für das dieselbe sezernirende Thier zweifellos als Vertheidigungsmittel anzusehen. Auf der Haut erzeugt die Flüssigkeit einen gelblich-grünen, allmählich tief roth werdenden Fleck.

---

1) Journ. Pharm. 1900. S. 639.
2) Science 1900, S. 516; durch Chem. Rep. 1900, S. 357.

II. Pharmaceutische Chemie.

A. Allgemeiner Theil.

Das neue Deutsche Arzneibuch (Chemischer Theil); von Düsterbehn[1]).

Einheitliche Nomenclatur chemischer Reagentien. Wohl jedem Chemiker ist es schon unliebsam aufgefallen, dass bei den Vorschriften für analytische Arbeiten keine Einheitlichkeit in der Bezeichnung der Reagentien mit Rücksicht auf ihre Stärke herrscht. Der Eine wendet z. B. Salpetersäure von 1,20 spec. Gew., der Andere von 1,19 an, und für die concentrirte Salpetersäure findet man bald 1,40, bald 1,45 spec. Gew. angegeben. Noch mehr weichen die Zahlen beim Ammoniak ab. Für Königswasser existiren die verschiedensten Zusammensetzungen, und was unter concentrirter Salzsäure und Schwefelsäure zu verstehen sei, ist auch nicht einheitlich festgelegt. Dass hierunter die Ergebnisse wissenschaftlicher Arbeiten vielfach leiden müssen, erscheint einleuchtend. Von Grüber[2]) macht deshalb den Vorschlag, die Stärkegrade solcher allgemein gebräuchlichen Reagentien in einer Tabelle festzulegen und schlägt vorläufig die Annahme folgender Zahlen vor:

	Spec. Gew.	Gehalt in 100 Th.
Schwefelsäure . . .	1,40	50 Th. H_2SO_4
Conc. Schwefelsäure .	1,84	100 „ „
Salpetersäure	1,20	32 „ HNO_3
Conc. Salpetersäure .	1,52	100 „ „
Salzsäure	1,12	24 „ HCl
Conc. Salzsäure . . .	1,20	39 „ „
Ammoniak	0,96	10 „ NH_3
Conc. Ammoniak . .	0,91	25 „ „
Königswasser	1,12 1,20	3 „ HCl 1 „ HNO_3

1) Apoth.-Ztg. 1900, 736. 2) Chem.-Ztg. 1900, No. 1.

Im Anschluss an die Vorschläge von Grübers hat M. Holz[1]) die Anforderungen, welche die Arzneibücher verschiedener Länder an die oben angeführten Säuren und an Ammoniak stellen, in einer Tabelle übersichtlich geordnet. Man sieht daraus, dass die Anforderungen recht verschieden sind, und dass dem Vorschlage von Grübers nur beizustimmen ist. Die von Holz aufgestellte Tabelle wurde von W. O. Richtmann[2]) noch vervollständigt. Auch dieser spricht sich dahin aus, dass ein internationales Abkommen bezüglich der Concentration der Reagentien sehr nothwendig sei.

Ueber gefärbte Gläser; von J. Möller[3]). Verf. stellte sich die Aufgabe, zu untersuchen, welche gefärbten Gläser am besten die Arzneimittel gegen die chemischen Wirkungen des Lichtes schützen, und sucht dies zunächst durch eine photochemische Untersuchung zu ergründen. Zieht man das Resultat aus den ausgedehnten photographischen Versuchen mit lichtempfindlichen Substanzen, wie Bromsilber, Chlorsilber, Eisensalzen, sog. Ferro-Silberpapier, Chromsalzen, Jodkalium, Quecksilbersalzen und Uransalzen, so ergiebt sich, dass I. schwarzes, rothes, orangefarbiges und dunkelgelblich-braunes Glas in der Regel am besten schützt, II. helles (gewöhnliches), bräunlich-gelbes Glas, ebenso dunkelgrünes Glas (von reiner resp. nicht bläulicher Farbe) und dunkles, bräunlich-grünes Glas auch recht gut wirkt, dass aber III. bläulich-grünes, violettes, milchfarbenes, blaues und farbloses Glas nur wenig oder gar nicht gegen die actinischen Strahlen des Sonnenlichtes schützt. Sehr schön von den lichtschützenden Apothekengläsern sind die rubinrothen, welche leider aber sehr theuer sind; schwarze sind unpraktisch wegen ihrer Undurchsichtigkeit. Es bleibt also der Rest von Klasse I, resp. Klasse II, wenn die Gläser nicht zu hell sind und nicht den geringsten blauen Schimmer zeigen. Ist man im Zweifel, so stellt man die Jodkaliumprobe an, indem man in die sehr sorgfältig mit Salzsäure, Wasser, Spiritus, Jodkaliumlösung und destillirtem Wasser gereinigten Flaschen 50 cc einer 2 %igen wässerigen Jodkaliumlösung und 2 cc einer verdünnten Schwefelsäure füllt, umschüttelt, dieselben zustöpselt und 45 Minuten dem directen Sonnenlicht aussetzt. Das ausgeschiedene Jod darf nicht mehr wie 0,0015 g betragen, d. h. nur 3 Tropfen einer $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung zur Bindung beanspruchen. Jodkaliumlösungen in schwarzen Gläsern verbrauchen kein Thiosulfat und in rothen nur einen Tropfen unter den angegebenen Bedingungen. Auch zur Aufbewahrung von Wein, Bier, Likören in hellen Lagerräumen sollte man den dunkelbräunlich-grünen und dunkelgelb-braunen Flaschen den Vorzug geben. In der Ophthalmologie fragt es sich ebenfalls, ob die von Gräfe seiner Zeit empfohlenen blauen Gläser

1) Apoth.-Ztg. 1900.
2) Pharm. Review 1900; Apoth.-Ztg. 1900.
3) Ber. d. D. pharm. Ges. 1900, Heft 6.

zweckentsprechend sind, die wohl die am wenigsten leuchtenden Strahlen geben, aber die am meisten chemisch wirksamen von den gefärbten Gläsern sind. Es empfiehlt sich daher, ein in jeder Hinsicht indifferentes Glas, z. B. das dunkelbraune oder das „rauchfarbige" zu wählen.

Einige Beobachtungen über die Einwirkung des Lichtes auf Arzneien durch verschieden gefärbte Gläser; von H. P. Madsen[1]).

Fehlerhafte Gläser; von Hundeshagen[2]). Im württembergischen Bezirksverein Deutscher Chemiker demonstrirte H. einige Typen fehlerhafter Gläser, und zwar solche, die infolge eines übermässigen Gehalts an Alkalien bei mangelndem Kalkgehalt ausserordentlich leicht zersetzbar waren, und solche, deren zu hoher Kalkgehalt bei Mangel an Alkalien zu eigenthümlichen Entglasungserscheinungen geführt hatte. An Proben von Gläsern der ersten Art wurden die zersetzenden Wirkungen des Wassers und verdünnter Säuren gezeigt, sowie die Veränderungen, welche Gefässe aus solch fehlerhaftem Glase auf ihren Inhalt, etwa pharmaceutische oder diätetische Präparate ausüben können. So hatte sich z. B. ein Bittermandelwasser infolge der Neutralisation der darin enthaltenen Blausäure durch das Alkali des Glases in kurzer Zeit unter Umwandlung des Benzaldehyds in Benzoïn getrübt und einen starken Niederschlag abgeschieden. Proben von Gläsern der zweiten Gattung zeigten schon mit blossem Auge erkennbare, unter dem Mikroskop die charakteristischen Formen der betreffenden Mineralien aufweisende, zum Theil sehr schöne Krystallisationen von Wollastonit und Pyroxen; andere übermässig kalkhaltige Gläser, die aus Glaubersalzgemengen erschmolzen waren, hatten anscheinend hexagonal krystallisirten schwefelsauren Kalk abgeschieden, entstanden durch Umsetzung des schwefelsauren Natrons mit dem Kalk des Gemenges.

Zur Trennung und Unterscheidung der wichtigeren organischen Säuren versetzt man nach N. Schoor[3]) die concentrirte Lösung derselben mit soviel verdünnter Schwefelsäure, dass Kongopapier blau gefärbt wird. Dann scheidet man die flüchtigen Säuren durch Destillation ab und unterwirft den hierbei bleibenden Rückstand in concentrirter Lösung einer fractionirten Extraction mittelst Aether, wobei je nach der Löslichkeit der betreffenden Säure in Wasser und Aether die eizelnen Säuren schon annähernd getrennt werden können. Jede Fraction wird zur Trockne eingedampft, der eventuell bleibende Rückstand in Wasser gelöst, mit Kalkmilch versetzt und weiter geprüft, wie dies die nebenstehende Tabelle angiebt.

Um die relative Stärke organischer Säuren zu ermitteln, empfiehlt Lobry de Bruyn[4]) Congoroth. Zu diesem Zwecke wird das bekannte Reagens als Papier benutzt, das mit alkoholischer

---

1) Apoth.-Ztg. 1900, S. 460. 2) Ztschr. f. angew. Chem. 1900, S. 288. 3) Nederl. Tijdschr. v. Pharm. 1900, 33. 4) Chem.-Ztg. 1899, Rep. 337.

Flüchtige Säuren. Durch Destillation abgeschieden. Das Destillat mit Aether ausgeschüttelt.		Nicht flüchtige Säuren. Durch fraktionirte Extraction mittelst Aether getrennt. Die fünfprocentige Lösung mit überschüssiger Kalkmilch versetzt.		
In der wässerigen Lösung bleiben Fettsäuren:	Rückstand nach Verdunstung des Aethers: aromatische Säuren:	Im Niederschlag:	Im Filtrat als Kalksalz unlöslich in 70 %ig. Alkohol:	Im Filtrat als Kalksalz löslich in 70 %ig. Alkohol:
Ameisensäure, durch ihre reducirenden Eigenschaften und die Oxydationsproducte zu erkennen. Essigsäure, als Essigäther oder Kakodylverbindung zu erkennen.	Salicylsäure, durch Eisenchlorid oder Bromwasser zu erkennen. Benzoësäure, durch Eisenchlorid (Ferr. benzoïc. als Niederschlag) zu erkennen.	Oxalsäure, als unlösliches Kalk-, Kupfer- und Ferrosalz zu erkennen. Weinsäure, als krystallinisches Kalksalz oder Kaliumbitartrat und durch die reducirenden Eigenschaften des letzteren zu erkennen. Citronensäure, als krystallinisches Kalksalz und durch die Reaktion von Denigès zu erkennen.	Bernsteinsäure, als unlösliches Eisen- oder krystallinisches Bleisalz zu identificiren. Aepfelsäure, durch Sublimation zu Fumarsäure zu erkennen.	Milchsäure, als krystallinisches Kobalt- oder Zinksalz zu identificiren oder durch Oxydation zu Acetaldehyd.

Lösung 1 : 10000 bereitet wird. Bei der Prüfung wird das Papier in äquivalente Lösungen der Säuren getaucht und auf einer weissen Unterlage verglichen. Je stärker die Säure ist, um so mehr färbt sie das Congopapier blau; als Zwischenstufen werden grünlichblau und violett beobachtet. Es lässt sich so der Unterschied der Stärke von Ameisen- und Essigsäure, Glykolsäure und Milchsäure, der Essigsäure und ihrer drei Halogensubstitutionsproducte, die Zunahme der Stärke von der Bernsteinsäure zur Malon- und Oxalsäure, bezw. zur Aepfel- und Weinsäure zeigen. Citronensäure ist etwas schwächer als Weinsäure.

Ueber Acidimetrie; von Henri Imbert und A. Astruc[1]). Verfasser haben in den Bereich ihrer Versuche ausser dem Helianthin und Phenolphthaleïn auch das Poirrier-Blau gezogen, welch letzteres auf einen noch geringeren Aciditätsgrad reagirt, als das Phenolphthaleïn. Untersucht wurde die Acidimetrie der Phenole, der einbasischen, einwerthigen, fetten und aromatischen Säuren, sowie deren Halogen- und Nitroderivate, ferner die Acidimetrie der einbasischen Säuren mit Phenol- oder Alkohol-Charakter, der einbasischen Säuren mit mehreren Phenolgruppen und der einbasischen Amidosäuren. — Phenol ist gegenüber Helianthin und Phenolphthaleïn neutral, gegenüber Poirrier-Blau einbasisch, die Pikrinsäure dagegen verhält sich allen 3 Indicatoren gegenüber wie eine einbasische Säure. Dieses Verhalten der Pikrinsäure stimmt mit den thermochemischen Daten überein, denn die elektronegativen NO_2-Gruppen erhöhen den sauren Charakter der OH-Gruppe. Die einbasischen, einwerthigen Säuren sind alle Helianthin gegenüber sauer, können aber mit diesem Indicator nicht titrirt werden; sie verhalten sich alle genau wie einbasische Säuren gegenüber Phenolphthaleïn und Poirrier-Blau. Alle 3 Brombenzoësäuren reagieren Phenolphthaleïn und Poirrier-Blau gegenüber wie einbasische Säuren. o-Brombenzoësäure zeigt auch Helianthin gegenüber eine saure Reaction, doch kann es mit diesem nicht scharf titrirt werden. Das Brom in Orthostellung vermehrt daher die Acidität der COOH-Gruppe, während es in Meta- und Parastellung ohne wesentlichen Einfluss zu sein scheint. Das Gleiche gilt auch von den Nitroderivaten. Von den Säuren mit gleichzeitigem Phenol- oder Alkoholcharakter sind die der aliphatischen Reihe angehörenden (Glykolsäure, Milchsäure) dem Phenolphthaleïn und dem Poirrier-Blau gegenüber einbasisch und dem Helianthin gegenüber sauer. Dagegen bieten die Oxybenzoësäuren ein besonderes Interesse. Die o-Säure lässt sich durch Helianthin wie eine einbasische Säure titriren, die m- und p-Säure dagegen nicht. Auch hier erhöht das elektronegative Hydroxylradical in Orthostellung die Acidität der Säure. Gegenüber Phenolphthaleïn sind alle 3 Säuren einbasisch. Während indessen die o-Säure gegenüber Poirrier-Blau noch einbasisch ist, verlangt die m-Säure bereits mehr als 1 Mol. Alkali zur Neutralisation

1) Compt. rend. 130, S. 35—37.

und die p-Säure endlich verhält sich wie eine zweibasische Säure. Man kann demnach durch das Poirrier-Blau die Parastellung einer Phenolgruppe nachweisen. Von den einbasischen Säuren mit mehreren Phenolgruppen wurden die Protokatechusäure und die Vanillinsäure untersucht. Ihr Verhalten gegenüber Helianthin ist ohne Interesse; gegenüber Phenolphthaleïn sind sie einbasisch, dagegen reagiren sie mit Poirrier-Blau wie zweibasische Säuren, doch ist der Farbenumschlag ein wenig unsicher. Bei der Untersuchung der Amidosäuren stellte sich heraus, dass das Glykokoll gegen Helianthin und Phenolphthaleïn neutral, gegen Poirrier-Blau sauer ist, ohne indessen mit diesem Indicator titrirt werden zu können. Die Gegenwart einer Amidogruppe vermindert hier also die Acidität der COOH-Gruppe. Die o- und m-Amidobenzoesäure sind fast neutral gegenüber Helianthin, während die Benzoesäure, wenn sie auch unter diesen Bedingungen nicht titrirbar ist, ebenso wie die p-Amidobenzoesäure deutlich sauer gegen Helianthin reagirt. Alle 3 Säuren sind gegenüber Poirrier-Blau und Phenolphthaleïn einbasisch. Gegenüber Helianthin vermindert die elektropositive NH_2-Gruppe sowohl in Ortho-, wie auch in Metastellung die Acidität der COOH-Gruppe, nicht aber in Parastellung. Bei Gegenwart von Phenolphthaleïn oder Poirrier-Blau zeigt die NH_2-Gruppe dagegen keine Wirkung.

Acidimetrie der mehrbasischen organischen Säuren von A. Astruc[1]). Alle zwei- und dreibasischen Säuren zeigen Phenolphthaleïn, Poirrier-Blau, Lackmustinctur und Rosolsäure gegenüber eine Acidität, die der Anzahl der Karboxylgruppen im Molekül entspricht. Helianthin gegenüber ist die Acidität dieser Säuren gewöhnlich sehr gering. Die beim Titriren dieser Säuren in Gegenwart des letztgenannten Indicators beobachteten, ziemlich auffälligen Erscheinungen befinden sich in Uebereinstimmung mit den thermochemischen Daten. — Die zweibasischen, zweiwerthigen Säuren, Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure zeigen eine mit steigender Kohlenstoffatomzahl stetig abnehmende Acidität; die Sebacinsäure $C_8H_{16}(COOH)_2$ ist völlig neutral. Die Malonsäure erfordert zur Neutralisation gegen Helianthin auf 1 Mol. Säure 1 Mol. Base, ebenso die Isobernsteinsäure, während die Bernsteinsäure weniger Alkali verbraucht. Bei den Phthalsäuren beobachtet man eine analoge Abnahme der Acidität gegen Helianthin, wie bei den Oxybenzoesäuren. Die Acidität fällt von der o- zur m- und weiter zur p-Säure. — Die ungesättigten Säuren, die Maleïnsäure, Fumarsäure, Acetylendicarbonsäure, welche die gleiche Kohlenstoffatomzahl, wie die Bernsteinsäure, aber weniger Wasserstoffatome (1 bezw. 2) besitzen, zeigen eine stärkere Acidität wie diese. Ebenso verhalten sich die Itakonsäure, Mesakonsäure und Citraconsäure im Verhältnis zu den zweibasischen, gesättigten Säuren mit gleicher Kohlenstoffatomzahl. — Von den zweibasischen Säuren mit gleichzeitigem Alkoholcharakter verlangt die Tartron-

1) Compt. rend. 130, S. 253—254.

säure mehr als 1 Mol. Base zur Neutralisation gegen Helianthin und besitzt daher eine stärkere Acidität, als die Malonsäure. Die Aepfelsäure verhält sich wie eine einbasische Säure; ihre Acidität ist also grösser als die der Bernsteinsäure, aber kleiner als die der Tartronsäure. Die Weinsäure steht in Bezug auf Acidität über der Bernsteinsäure und Aepfelsäure. Man muss unter Berücksichtigung der Arbeiten von Massol einerseits und von Gal und Werner andererseits annehmen, dass die Acidität gegenüber Helianthin eine Function der Bildungswärme und nicht der Neutralisationswärme ist. Die Trikarballylsäure und die Citronensäure zeigen unter einander die gleichen Beziehungen. In einer früheren Arbeit (s. oben) hatte der Verfasser in Gemeinschaft mit Imbert nachgewiesen, dass die Gegenwart von Halogen in Orthostellung die Acidität der Benzoësäure gegenüber Helianthin bedeutend erhöht. Eine ähnliche Beobachtung lässt sich auch bei der Trichloressigsäure machen, die ausgesprochen einbasisch ist. Aus demselben Grunde ist nun die Dibrombernsteinsäure gegenüber Helianthin und Phenolphthaleïn zweibasisch; die Acidität der Bernsteinsäure ist also durch die Gegenwart der beiden Halogenatome verstärkt worden.

Zur Titerberechnung der Normalsäuren. Thiele und Richter[1]) zeigen, dass man bei der Einstellung von Normallösungen sehr vorsichtig sein muss und dass sich auch leicht Fehlerquellen ergeben. Sie prüften eine Normalsalzsäure durch Soda, isländischen Kalkspath und Bestimmen des Chlors als Chlorsilber auf ihren Werth. Die Stellung mit Silber war gegen die beiden anderen etwas niedriger, die mit Kalkspath aber um 2 ‰ höher wie mit Soda. Letztere war sehr rein und auch der Kalkspath enthielt nur 0,02 % Verunreinigungen. Der Grund der Differenz lag darin, dass man das Atomgewicht des Calciums zu 40,0 angenommen hatte, während es Richards thatsächlich zu 40,126 (O = 16) gefunden hat.

Werthbestimmung von Wasserstoffsuperoxyd und Alkalipersulfaten. Als sehr geeignete Substanz zur Messung des Sauerstoffs, welchen diese Körper in saurer oder alkalischer Lösung an oxydirbare Körper abgeben, hat B. Grützner[2]) die arsenige Säure erkannt. Sie wird durch Alkalipersulfat in alkalischer oder auch in ammoniakalischer Lösung vollständig beim Erwärmen in Arsensäure übergeführt, während in saurer Lösung der Oxydationsprocess träger verläuft. Der Vorgang lässt sich leicht dadurch zu einer maassanalytischen Bestimmung gestalten, dass man ein gemessenes Volumen und zwar in reichlichem Ueberschuss von $^1/_{10}$ N-As_2O_3-Lösung anwendet, deren Ueberschuss mit $^1/_{10}$ N Jodlösung zurücktitrirt wird. Zur Ausführung der Bestimmung erhitzt man annähernd 0,3 g Alkalipersulfat mit 50 cc $^1/_{10}$ N-As_2O_3-Lösung und einigen Grammen Kali- oder Natronlauge allmählich bis zum Kochen und digerirt noch kurze Zeit in der Hitze. Nach

1) Chem. Centralbl. 1900, II, No 1. 2) Arch. d. Pharm. 1899, 9.

dem Erkalten der Flüssigkeit wird mit Schwefelsäure schwach angesäuert und mit Mononatriumcarbonat stark übersättigt, darauf Stärkelösung zugegeben und der Ueberschuss der arsenigen Säure mit $^1/_{10}$ Jodlösung zurückgemessen. Ein Versuch, auch das Wasserstoffsuperoxyd in gleicher Weise zu prüfen, zeigte, dass der Umsetzungsprocess glatt verläuft und die Resultate gute Uebereinstimmung mit den Zahlen zeigen, die durch die als brauchbarste anerkannte Methode der Titration mit Permanganat erhalten werden. Unter Zugrundelegung der Gleichung. $As_2O_3 + 2H_2O_2 = As_2O_5 + 2H_2O$ kann 1 Mol. As_2O_3 oder 198 g 2 Mol. oder 68 g H_2O_2 reduciren. Je 1 cc $^1/_{10}$ As_2O_3-Lösung (0,00495 g As_2O_3 enthaltend) entspricht daher 0,0017 g H_2O_2. Die Bestimmung führt man wie folgt aus: 10 cc Wasserstoffperoxyd (Handelspräparat) werden auf 100 cc mit Wasser verdünnt und 10 cc der Verdünnung mit 50 cc $^1/_{10}$ As_2O_3-Lösung und einigen Grammen Kali- oder Natronlauge erhitzt, nach dem Erkalten schwach angesäuert und stark mit Mononatriumcarbonat übersättigt. Hierauf wird etwas Stärkelösung zugegeben und mit $^1/_{10}$ Jod der Ueberschuss von arseniger Säure zurückgemessen. Versuche, auch das Natriumperoxyd mittelst arseniger Säure zu titriren, ergaben keine brauchbaren Resultate.

Zur Werthbestimmung von Wasserstoffsuperoxyd, Alkalipercarbonaten und Persulfaten empfiehlt E. Rupp [1]) ein Verfahren, welches insofern vortheilhaft erscheint, als es an Stelle der sonst üblichen Kaliumpermanganatlösung oder der durch Grützner empfohlenen Lösung von arseniger Säure die in allen Apotheken vorräthige Thiosulfatlösung zur Titrirung erfordert. Wasserstoffperoxyd setzt sich mit angesäuerter Jodkaliumlösung fast momentan in folgender Weise um: $H_2O_2 + 2KJ + H_2SO_4 = 2J + K_2SO_4 + H_2O$. Zur Ausführung der Titration bringt man in einer Glasstöpselflasche 1 cc der zu untersuchenden Wasserstoffperoxydlösung mit ca. 20 cc Wasser und 5 cc verdünnter Schwefelsäure zusammen und löst etwa 1 g Jodkalium in dieser Flüssigkeit auf. Nach $^1/_4$—$^1/_2$stündigem Stehen wird die ausgeschiedene Jodmenge mit $^1/_{10}$ Natriumthiosulfatlösung gemessen. Die überkohlensauren Alkalien, welche mit Säuren unter H_2O_2-Bildung reagiren: — $\overset{I}{M}_2C_2O_6 + H_2SO_4 = \overset{I}{M}_2SO_4 + 2CO_2 + H_2O_2$ — lassen sich in ganz analoger Weise bestimmen. Die Alkalipersulfate werden durch die angesäuerte Jodkaliumlösung in ganz derselben Weise wie die Percarbonate, jedoch langsamer umgesetzt, so dass die Einwirkungsfrist auf ca. 2 Stunden erhöht werden muss, um die Reaction — $\overset{I}{M}_2S_2O_8 + 2KJ + 2H_2SO_4 = 2J + 2\overset{I}{M}HSO_4 + KHSO_4$ — zu Ende zu führen.

1) Arch. d. Pharm. 1900, No. 3.

Apparate.

Fehlerquellen an den Gewichten der Apotheken. In einer Sitzung des Pharmaceutischen Kreisvereins im Reg.-Bez. Dresden theilte Kunz-Krause einige Beobachtungen über Fehlerquellen an den Gewichten der Apotheken mit, welche allgemein interessiren dürften. 1. Von den messingenen Gewichten zeigten sich diejenigen am häufigsten in unzulässigem Maasse abgenützt und demnach zu leicht geworden, deren Bodenfläche nicht glatt, sondern durch Feilstriche gerieft war. Die Feilstriche auf dem Boden werden bekanntlich während des Aichens angebracht, wenn das betreffende Gewicht zu schwer ist. Es empfiehlt sich daher, nur Gewichte mit glatter Bodenfläche zu kaufen, Gewichte mit Feilspuren auf dem Boden dagegen zurückzuweisen. Es liegt auf der Hand, das die geriefte Bodenfläche vielmehr Angriffspunkt für ein Abschleifen auf der Unterlage beim Gebrauch bietet, als ein Gewicht mit glatter Bodenfläche. 2. Bei den Centigramm-Gewichten ereignet es sich sehr häufig, dass das dünne Blech beim Einschlagen der Zahl oder Bezeichnung reisst, so dass beim Gebrauch oft schon nach kurzer Zeit die Zahl zum grössten Theile herausfällt, so dass ein Loch entsteht. Solche Gewichte sind nun natürlich zu leicht und auf alle Fälle schon wegen des entstandenen Loches zu beanstanden. Kunz-Krause fand bei Apotheken-Revisionen 90 % aller Centigramm-Gewichte in solchem unzulässigen Zustande vor. Für den Einkauf von Gewichten ergiebt sich daraus die Regel, die kleinen, aus Metallblech hergestellten Gewichtsstücke stets gegen das Licht zu halten und zu prüfen, dass beim Stanzen der Bezeichnung keine Zerreissung des Metallblechs stattgefunden hat.

Graduirte Reagensgläser empfiehlt H. Alcock[1]) zur Einführung in die pharmaceutischen Laboratorien. Er hat dabei eine Eintheilung in einzelne Cubikcentimeter im Auge und macht auf die Vortheile aufmerksam, welche die Anwendung ganz gleichmässiger Volumina bei der Prüfung und Werthbestimmung von Arzneimitteln selbstredend mit sich bringen würde. Für colorimetrische Untersuchungen sind bekanntlich derartige graduirte Röhren bereits in Gebrauch.

Trichterreagensrohr. Zu einem einzigen Laboratoriumsgeräth sind Trichter und Reagensrohr in dem von R. Reiss-Berlin[2]) angegebenen Trichterreagensrohr vereinigt. Dieser Filtrirapparat, der auch in der vom D. A.-B. geforderten Weite des Reagensrohres von 2 cm geliefert wird, vereinigt demnach bequemes und schnelles Filtriren dadurch, dass das Filter zum grossen Theile frei in den als Trichterhals benutzten Reagircylinder hineinragt. In den Handel gebracht werden die Trichterrohre von Paul Funke-Berlin N. 4.

---

1) Chem. and Drugg. 1900, No. 1076. 2) Pharm. Ztg. 1900, Abbildg.

Neuer Glaskolben zur Herstellung von Nährböden nach von Borosini[1]). Derselbe hat den Zweck, das oft sehr lästige Ueberkochen der Nährgelatine bei Bereitung derselben in einem Glaskolben zu verhindern und löst diese Aufgabe in sehr einfacher Weise durch eine breite, trichterförmige Erweiterung des Kolbenhalses. Dadurch erweist sich der Kolben auch sehr geeignet zur Verwendung bei jeder anderen Flüssigkeit, die die unangenehme Eigenschaft eines leichten und plötzlichen Ueberschäumens beim Kochen zeigt. Die Firma Schott und Genossen in Jena liefert diese Kolben.

Pipette. Die von John W. Forbing[2]) angegebene Pipette ist in zweierlei Weise, nämlich zum Auslaufen und zum Ausblasen, eingerichtet; ausserdem erlaubt das seitlich abgebogene Saugrohr, das Aufsteigen der Flüssigkeit beim Ansaugen zu beobachten, was bei giftigen, ätzenden, schlecht schmeckenden oder unappetitlichen Flüssigkeiten sehr erwünscht ist.

Eine Sicherheitspipette mit Ventil hat Reinhardt[3]) construirt. In einer kugel- oder cylinderförmigen Erweiterung des Pipettenhalses ist ein Ventil in Form einer schwimmenden Kugel oder eines Kegels untergebracht. Der aufliegende Theil des Ventils oder auch die Auflagefläche für dasselbe am Saugrohre ist mit Rillen versehen, durch welche es derin der Pipette befindlichen Luft beim Ansaugen von Flüssigkeit möglich ist, ungehindert zu entweichen. Die in der Pipette aufsteigende Flüssigkeit hebt das Schwimmerventil und presst es gegen die obere, vortheilhaft eingeschliffene Ausmündung der Erweiterung des Saugrohres. Dadurch wird die Pipette nach oben abgeschlossen; das Einstellen der Flüssigkeit auf die Marke wird auf bekannte Weise vorgenommen, ebenso alle übrigen Manipulationen.

Neuer Bürettenhalter (D.R.-G.-M. No. 139469) von Joh. Frauzem[4]) in Berlin N. 4. Bei vielen im Gebrauch befindlichen Bürettenhaltern haben sich die Nachtheile herausgestellt, dass die Theilung der Bürette durch die Klemmen verdeckt und die Bürette nicht sicher genug gehalten wird. Diese Uebelstände vermeidet der neue Bürettenhalter. Derselbe wird aus Messing hergestellt und besteht aus einer Gabel, in deren Enden winklig gebogene Drähte eingesetzt sind. Zwischen der Gabelung bewegt sich die Feststellungsschraube, welche zum Zweck des schnelleren Transportirens mit einem Gewinde mit doppelter Steigung versehen ist und einen winklich gebogenen Blechstreifen trägt, der mit einem weichen Tuch belegt ist. Der Gabelung gegenüber befindet sich die Muffe, mittelst welcher der Halter an ein Stativ befestigt werden kann. Nachdem die Bürette in die Drahtwinkel eingesetzt worden ist, wird die Feststellungsschraube nach vorn bewegt und die Bürette ist vollständig befestigt.

---

1) Centralblatt für Bakteriologie XXVIII, No. 1.
2) Merck's Report. 1900, 104.
3) Pharm. Ztg. 1900, Abbildg. 4) ebenda Abbildg.

Neue Bürettenhalter wurden von C. Sordes[1]) beschrieben.

Die Benutzung von Schwimmern bei Büretten; von Kreitling[2]). Es ist vielfach die Ansicht verbreitet, dass bei der Abmessung von Flüssigkeiten mittelst Büretten die Zuhülfenahme eines Schwimmers durch die auf demselben angebrachte Marke eine bessere Einstellung bezw. Ablesung und somit eine grössere Genauigkeit und Sicherheit gewährleistet. Diese Ansicht hat Verf. in der Kaiserlichen Normal-Aichungs-Commission zu Berlin auf ihre Berechtigung geprüft, da es in neuerer Zeit wiederholt vorkam, dass geaichte, d. h. ohne Schwimmer auf ihre Richtigkeit geprüfte und amtlich beglaubigte Büretten noch nachträglich zur Benutzung in der Praxis, wohl auf Wunsch der Besteller, von den Fabrikanten mit Schwimmern versehen wurden. Es wurden zu den umfangreichen Versuchen Büretten von verschiedener Grösse und Weite und für dieselbe Bürette Schwimmer von verschiedenem Durchmesser und Länge, mit und ohne Oese benutzt. Es zeigte sich, dass für geaichte Büretten (die ohne Schwimmer geprüft sind) Schwimmer auf keinen Fall zu verwenden sind. Man kann beim Abmessen von Flüssigkeiten aus einer geaichten Bürette, wenn man Schwimmer benutzt, sehr erhebliche Fehler begehen, über deren Sinn und Grösse sich nichts voraussagen lässt. Ueberhaupt ist die Anwendung von Schwimmern nicht rathsam, da die Ergebnisse zu verschiedenen Zeiten und bei verschiedenen Beobachtern sehr starke Abweichungen gegen einander zeigen können. Diese von Kreitling geäusserten Bedenken theilt G. Lunge[3]) nur bezüglich der alten cylindrischen Schwimmer. Ganz anders verhält es sich aber mit den Kugelschwimmern, welche die von Kreitling erwähnten Fehler nach Lunge nicht zeigen können.

Ueber eine Fehlerquelle bei der Verwendung von Bürettenschwimmern berichtete auch H. Thiele[4]). Beim Gebrauch eines Schwimmers bei Titrationen glaubt man häufig dasjenige Volumen der Bürette abzulesen, das zwischen den beiden Einstellungen der Schwimmermarke liegt; in Wahrheit liest man jedoch nur den Raum ab, der den beiden Schwimmermarken entspricht. Diese beiden Grössen sind aber nur dann völlig gleich und mit einander identisch, wenn das Bürettenrohr durchaus cylindrisch ist. Das ist aber selbst bei geaichten Büretten nicht immer der Fall, so dass hier beträchtliche Fehler entstehen können. Verf. beobachtete einen solchen Ablesefehler von 0,18 cm.

Titrationsapparat nach P. Metzger[5]). Dieser Apparat setzt sich zusammen aus einem Holz- oder Eisenstativ, welches auf seiner oberen Platte Woulff'sche Flaschen mit 2 Hälsen und Tubus am Boden für die Normallösungen trägt, während von den beiden,

1) Merck's Repert. 1900, 119. Pharm. Ztg. 1900, 279, Abbildg.
2) Ztschr. f. angew. Chem. 1900, S. 829; 3) ebenda No. 37.
4) Chem. Centr.-Bl. 1900, II, No. 1.
5) Ztschr. f. angew. Chemie 1900, No. 44.

an den Seitenträgern verstellbar angebrachten Querleisten auf praktische Art die Büretten gehalten werden. Letztere haben an ihrem oberen Ende zum Zwecke leichter Reinigung und zur event. Benutzung von Schwimmern einen eingeschliffenen, abnehmbaren Glasstöpsel, in welchen 2 Glasröhren eingeschmolzen sind, wovon die eine den Luftaustausch von der Bürette durch den oberen Tubus der Flasche bewerkstelligt und die andere, nach innen verlängerte und in eine Spitze ausgezogene Röhre als Zuflussröhre der Lösungen dient; sie ist deshalb gegen die Wandung der Bürette gebogen, um das Herablaufen der Flüssigkeit an der Bürettenwandung zu ermöglichen. Die Füllung und Einstellung der Büretten geschieht dadurch, dass durch Oeffnen des Quetschhahnes aus dem unteren Tubus der Flaschen die betreffenden Lösungen durch die Zuflussröhren in die Büretten gelangen. Die Füllung der Normallösungen in die Standflaschen erfolgt durch den mit einem Sicherheitsrohr verschlossenen Tubus. In dem Sicherheitsrohre befinden sich, um ein Verdunsten der Flüssigkeit zu verhüten, einige Cubikcentimeter von der betreffenden Lösung als Sperrflüssigkeit, und ein Wattestopfen in dem Glockentrichter verhindert jeden Staubzutritt. Sämmtliche etwa nöthigen Normallösungen mit den hierzu gehörigen Büretten können auf diese Weise übersichtlich geordnet nebeneinander stehen, so dass jederzeit mit der einen oder anderen Lösung eine Titration ausgeführt werden kann, während die Lösungen selbst auch bei längerer Aufbewahrung keine Veränderung erleiden. Der Apparat ist von Max Kähler & Martini, Berlin W., zu beziehen.

Federquetschhahn in Pincettenform mit gezähntem, charnirartig beweglichem Feststellungshalter (D. R.-G.-M. No. 139287) von Joh. Frauzem[1]) in Berlin N. 4. Dieser Quetschhahn besitzt den Vortheil vor vielen anderen, eine breite Quetschfläche zu haben, wodurch die Schläuche sehr geschont werden. Derselbe passt für Schläuche von 13 mm äusserem Durchmesser bis zu den schwächsten. Man hat nicht nöthig, eine befestigte Schlauchleitung zu lösen, um eine Absperrung des Schlauches herbeizuführen, sondern der Quetschhahn braucht nur über den Schlauch geschoben zu werden. Die Absperrung geschieht plötzlich und gasdicht durch Zusammendrücken der Feder und Einsetzen derselben in den gezähnten Halter. Ebenso schnell wie die Schliessung des Quetschhahnes erfolgt auch die Oeffnung.

Aether-Destillationsapparat. Behufs Vermeidung von Verschlüssen durch Kork- oder Kautschukstöpsel hat G. Ambühl[1]) einen Apparat für Destillation von Aether construirt, dessen einzelne Theile durch Quecksilberverschlüsse verbunden sind. Man erhält mit diesem Apparate über Chlorcalcium und Natrium destillirt, einen absolut trockenen und reinen Aether, der keine Spur eines Rückstandes hinterlässt. Diesen Apparat fertigt z. Z. der Optiker J. G. Cramer in Zürich.

1) Pharm. Ztg. 1900, Abbildg. 2) Chem.-Ztg. 1900, 464.

Einen Sicherheitskühler für die Destillation von leichtflüchtigen und feuergefährlichen Flüssigkeiten hat J. Katz[1]) construirt.

Eine praktische Modification des Hempel'schen Aufsatzes wurde durch W. Hirschel[2]) in Vorschlag gebracht. Es ist dies eine 20 mm breite und 90 mm lange Röhre, an der unten ein 50 mm langes Ansatzrohr angeschmolzen ist, das mindestens 15 mm im Durchmesser haben muss. Im oberen, breiten Rohre befindet sich eine Platinspirale, die der Glasbläser vor dem Anschmelzen der Ansatzröhre hineingiebt. Es ist hierbei unerlässlich, dass die Spirale denselben Durchmesser hat wie die Röhre, damit sie nicht unmittelbar am Ansatzrohre aufliegt. Der Hals, der sonst mittelst eines Korkes in die breite Röhre gesteckt wird, ist hier angeschmolzen, und die seitliche Röhre, die in den Kühler führt, befindet sich am oberen Ende der ersteren. Der Aufsatz kann auch in anderen Dimensionen hergestellt werden, doch darf die untere Ansatzröhre nicht enger sein als 15 mm. Man füllt nun $^2/_3$ der weiten Röhre mit 4 mm langen Glasperlen und kann dann mit jedem beliebigen Siedekölbchen ohne Unterbrechung im Vacuum destilliren. Die den Perlen anhaftende Flüssigkeit der höchsten Fraction wird, ohne den Apparat auseinander zu nehmen, durch einmaliges Durchdestilliren von Aether zurückgewonnen, indem dieser, sich an den Perlen theilweise condensirend, die Flüssigkeit in den Siedekolben zurückbringt. Der anhaftende Aether wird durch Evacuiren entfernt.

Einen neuen Rückflusskugelkühler bringen Peters & Rost-Berlin in den Handel. Dieser Kühler besteht aus zwei concentrischen Kugeln. Die äussere Kugel wird durch ein Rohr mit dem Destillationsgefäss verbunden. Das Kühlwasser tritt durch ein Rohr in die innere Kugel nahe am Boden ein, füllt dieselbe und strömt durch das gebogene Rohr auf die äussere Kugel, dieselbe gleichmässig bespülend. Die concentrischen Kugeln sind von einer Glasglocke umgeben. Die Glasglocke dient zum Auffangen und Ableiten des Kühlwassers, nachdem dasselbe die äussere Kugel bespült hat. Das Ablaufrohr der Glocke ist mit einem Quetschhahn versehen, wodurch eine Regulirung des Kühlwasserstandes in derselben ermöglicht wird. Durch diese Construction ist bei kleinem Volumen des Kühlers eine grosse Kühlfläche geschaffen, da die Dämpfe, um zum Ableitungsrohr zu gelangen, die scharf gekühlten Oberflächen beider Kugeln passiren müssen und auf diesem Wege vollkommen condensirt werden. Auch die Ausnutzung des Kühlwassers ist im Vergleich zu den bisher gebräuchlichen Rückflusskühlern eine bei Weitem bessere, indem das aus der inneren Kugel austretende, also schon etwas erwärmte Wasser sich beim Berieseln der äusseren Kugel wieder abkühlt. Vergleichende Versuche haben ergeben, dass z. B. bei siedendem Benzin

1) Pharm. Ztg. 1900, No. 77, Abbildg.
2) Oesterr. Chem.-Ztg. 1900, No. 21.

in gleicher Zeit und bei gleich grossen Kühlwassermengen der Verdampfungsverlust bei diesem Kühler 15—20 % geringer ist, als bei anderen Rückflusskühlern [1]).

Ein Apparat zur fractionirten Destillation sowie Dephlegmatoren zur fractionirten Destillation wurden von C. Kleber [2]) beschrieben.

Einen Apparat zur Destillation des Quecksilbers hat A. Hulett [3]) beschrieben. Mittelst dieses einfachen Apparates soll es möglich sein, jedes Quantum Quecksilber unter Zuhilfenahme von zwei Kochkolben und einer Wasserluftpumpe zu destilliren.

Einen neuen Sublimationsapparat, der ein bequemes Arbeiten bei vermindertem Druck gestattet, hat C. N. Rüber [4]) construirt.

Extractionsapparat. Die von A. E. Taylor [5]) angegebene Abänderung des Soxhlet'schen Extractionsapparates gestattet, Flüssigkeiten mit Aether auszuziehen. Das Heberrohr ist zu diesem Zwecke nicht am Boden, sondern ungefähr in der Mitte des weiten Rohres angesetzt. Der Inhalt bis zum Heberrohr beträgt etwa 110 cc; von diesem Punkt ab vermag der Heber etwa 70 cc abzuhebern. Der Kühler ist durch eine bis auf den Boden des Extractionsgefässes reichende Röhre verlängert, welche an ihrem unteren Ende einen Kranz von Löchern trägt; am oberen Ende hat dieses Rohr ein Luftloch, damit beim Abhebern Luft nachdringen kann. Der Aether durchstreicht die Flüssigkeit von unten nach oben. Alle Verbindungen sind Glasschliffe, die Verbindung des Rohres, welches die Aetherdämpfe nach dem Kühler führt, hat Quecksilberverschluss. Der Apparat soll sich für Fettbestimmungen in der Milch bestens bewährt haben; geliefert wird derselbe von der Firma Max Kähler & Martini zu Berlin.

Ein einfacher Extractionsapparat wurde von W. Büttner [6]) beschrieben, sowie von N. Schoorl [7]) ein solcher für kleine Flüssigkeitsmengen.

Ueber das Eintauchrefractometer. Die Firma Carl Zeiss in Jena hat nach Angaben von Pulfrich [8]) ein neues Eintauchrefractometer construirt, welches in der Pharmacie und Nahrungsmittelchemie zur Unterscheidung vieler Stoffe und zur Prüfung auf Reinheit verwerthet werden kann; so kann es unter Anderem, sobald relativ grosse Flüssigkeitsmengen verfügbar sind, zur Bestimmung an Stelle der aräometrischen und pyknometrischen Bestimmung von Reagentienlösungen, Normallösungen, des Salzgehaltes in See- und Mineralwässern u. s. w. benutzt werden. Das Eintauchrefractometer ist aus einer Specialconstruction des Abbé'schen Refracto-

1) Pharm. Ztg. 1900, Abbildg.
2) Amer. Journ. of Pharm. 1899, No. 12; Pharm. Ztg. 1900, 114, Abbildg.
3) D. Mechan.-Ztg. 1900, 13; Pharm. Ztg. 1900, Abbildg.
4) Chem. Centralbl. 1900; Pharm. Ztg. 1900, S. 607, Abbildg.
5) Ztschr. f. angew. Chem. 1900, 518.
6) D. Mechaniker-Ztg. 1900, No. 4; Pharm. Ztg. 1900, 201, Abbildg.
7) Ztschr. f. angew. Chem. 1900, No. 15; Pharm. Ztg. 1900, S. 356, Abbildg. 8) Ztschr. f. angew. Chem. 1900.

meters, dem sogen. See- und Salzwasserrefractometer — einem Handfernrohr mit Ocularscala, Doppelprisma und Compensator — durch Weglassung des zweiten, den Lichteintritt in die Flüssigkeitsschicht vermittelnden Glasprismas hervorgegangen. Da das untere Ende des Refractometers in die zu untersuchende Flüssigkeitsmenge eingetaucht wird, so ist das zweite Glasprisma entbehrlich, man muss nur dafür Sorge tragen, dass ein den Anforderungen der Methode der Totalreflexion entsprechender — streifender — Lichteintritt stattfindet. Das Refractometer selbst besteht aus einem Prisma aus hartem, widerstandsfähigem Glase vom Brechungsindex 1,51 (der brechende Winkel des Prisma beträgt 63°) in Verbindung mit einem Fernrohr, welches etwa eine 10fache Vergrösserung besitzt. Die Ocularscala ist eine 100theilige mit beiderseits je fünf überstehenden Strichen, welche die Brechungsindices von 1,325 bis 1,267 umfasst. Der Apparas ist so justiert, dass die Grenzlinie für destilliertes Wasser bei einer Versuchstemperatur von 17,5° auf den Scalentheil 15,0° (nD = 1,3332) kommt. Um die Bruchtheile eines Intervalls genauer als durch Schätzung messen zu können, ist das Ocular mit einer Mikrometereinrichtung versehen. Die Beobachtung erfolgt bei Tages- oder Lampenlicht und wird die Achromatisirung der Grenzlinie durch Drehung eines dreitheiligen Amiciprismas vermittelst eines in der Mitte des Fernrohres angebrachten Ringes bewirkt, welcher wiederum für den Vergleich der bei den einzelnen Flüssigkeiten erhaltenen Compensatorstellungen untereinander mit einer willkürlich gewählten Einheit (0 bis 10) versehen ist. Für die Temperaturregulirung und Beleuchtung dienen Eintauchgefässe mit eingesetzten Bechergläsern, der Eintritt des Lichtes wird durch eine mattgeschliffene Glasplatte vermittelt, die in den Boden oder in eine Seitenwand eingesetzt ist. An den Gefässen sind Hähne für den Zu- und Abfluss des Leitungswassers behufs Temperaturregulirung angebracht. Die Lichtbrechung einer Flüssigkeit erfolgt durch den Apparat in sehr einfacher Weise, vor allem tritt die Grenzlinie in Folge des Wegfalles des zweiten Prismas viel schärfer hervor. Eine eingehende Beschreibung ist durch die Firma Zeiss in Jena zu beziehen.

Quarzthermometer für hohe Temperaturen. Quarz erweicht, ehe er schmilzt, im Knallgasgebläse. Diese Eigenschaft kann man nach A. Dufour[1]) benutzen, um Quarz wie Glas zu bearbeiten und daraus Apparate herzustellen, die vor Glasapparaten viele Vortheile besitzen, insbesondere den des hohen Schmelzpunktes, der unveränderlichen Zusammensetzung und der hohen Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einwirkungen. Der Verfasser hat Quarz zur Herstellung von Thermometern benutzt, die mit geschmolzenem Zinn gefüllt werden und Temperaturen von 240—580° abzulesen gestatten. Es ist wahrscheinlich, dass Quarzthermometer nicht den Fehler der Glasthermometer besitzen, ihren Nullpunkt allmählich zu ändern. Der Verfasser will Quarz auch zur Herstellung von Röhren behufs spektroskopischer Untersuchung der Gase ver-

1) Compt. rend. d. l'Acad. des sciences 130. Chem. Centralbl. 1900, I, 17.

wenden, und zur Entscheidung der Frage, welche Substanz es ist, die in den evacuirten Röhren die Elektricität transportirt. Für diese Verwendungen eignet sich Quarz besser als Glas, weil es nicht wie dieses absorbirte Gase allmählich abspaltet.

Thermoregulatoren wurden von Epstein [1]) sowie von F. Bolm [2]) vorgeschlagen. Der Epstein'sche Regulator ist von der Firma Pesters & Rost in Berlin zu beziehen, während man sich den Apparat von Bolm nach den näheren Angaben der Abbildung leicht selbst zusammensetzen kann.

Ein neues *Pyknometer* wurde von Heinrich Göckel [3]) beschrieben. Dasselbe ist besonders für die Bestimmung des specifischen Gewichtes leichter Flüssigkeiten geeignet. Damit das Pyknometer während des Einstellens in Wasser von Normaltemperatur einen sicheren Stand hat und nicht so leicht umfällt, ist an demselben unten ein massiver polirter Glasfuss angeschmolzen, dessen Gewicht so gewählt ist, dass das Pyknometer nicht unnöthig schwer wird und doch Masse genug hat, um mit Flüssigkeiten von sehr niedrigen specifischen Gewichten (Petroleumäther, Benzin, Aether u. s. w.) gefüllt in einem Gefässe mit Wasser vollkommen sicher zu stehen. Das neue Pyknometer mit Fuss liefert die Glasinstrumentenfabrik von Alt, Eberhardt & Jäger zu Ilmenau in Thüringen.

Neuer Goochtiegel. Ueber eine praktische Neuerung am Goochtiegel berichtete W. C. Heraeus: Nach Arbeiten von H. Neubauer ist man bei der Einhaltung gewisser Versuchsbedingungen in der Lage, in einem Filtrirtiegel nach Gooch eine Schicht von Platinschwamm mechanisch in durchaus fester, dabei porös durchlässiger Form niederzuschlagen, so dass diese Platinschicht an Stelle des Asbestes treten kann. Ausser der Möglichkeit, diese Tiegel in gebrauchsfertigem Zustande zu beziehen, besteht der grosse Vortheil, den sie dem Chemiker bieten, hauptsächlich in der grossen Widerstandsfähigkeit der Tiegel gegen mechanische und chemische Einflüsse und in der guten Filtrationsleistung des Platinschwamms. Besonders praktisch haben sich diese Tiegel bei der Filtration von oxalsaurem Kalk, beim Nachweis der im Wasser suspendirten Stoffe und der Bestimmung des Sandes in Futtermitteln erwiesen. Man verascht zu diesem Zwecke in dem Tiegel, übergiesst die Asche mit Salzsäure oder stellt Tiegel sammt Asche in HCl und saugt später die Säure ab. Ebenso kann man Kieselsäure durch Digeriren mit Sodalösung aus Rückständen entfernen [4]).

Exsiccatoren. F. Cochius [5]) hat mehrere neue Formen für Trockenbüchsen angegeben, hauptsächlich zu dem Zwecke, um das Trocknen zu beschleunigen; die Wände derselben sind ausgebaucht, um der Schwefelsäure eine grössere Oberfläche zu geben. Auch

---

1) Pharm. Ztg. 1900, 942. 2) Ztschr. f. anal. Chem. XXXIX. 5; Pharm. Ztg. 1900, 533, Abbildg. 3) Ztschr. f. angew. Chem. 1899, 1194.
4) Ztschr. für angew. Chemie 1900, 30. 5) Chem.-Ztg. 1900, 766.

einige weitere Verbesserungen sind an der Trockenbüchse nach Cochius zu bemerken. Damit der Deckel beim Tragen der Trockenbüchse nicht abrutschen kann, ist der Rand der Deckelglocke nach unten umgebogen. Um andererseits bei vorhandener Luftverdünnung im Raume der Trockenbüchse die Erschütterung derselben beim Oeffnen zu vermeiden, sind an gewissen Stellen Durchbohrungen vorhanden, welche bei passender Stellung Luft in die Trockenbüchse treten lassen. Die Trockenbüchsen nach Cochius fertigt die Firma Dr. H. Geissler's Nachfolger Franz Müller zu Bonn a. Rh. an.

Ersatz der Drahtnetze und Sandbäder durch Aluminiumplatten im Laboratorium; von Fritsch und Venator[1]). Anstatt der sonst üblichen grösseren Sand- oder Wasserbäder benutzen Verff. seit Jahren grosse Aluminiumplatten von 500×500 mm und 4 mm Stärke zum Verdampfen im Abzuge unter Verwendung eines grossen runden Fletcher-Brenners. Das Verdampfen geht ruhig, schnell und ohne Stossen vor sich, zumal wenn man, nachdem die Flüssigkeiten concentrirter geworden sind, dünne Asbestplättchen unter die Gefässe legt. Eine seit 5 Jahren gebrauchte Aluminiumplatte hat sich weder geworfen, noch ist dieselbe von Säuren angegriffen worden. An Stelle der Drahtnetze verwenden Verff. kleine Platten von 170×170 mm und 3 mm Stärke über einem einfachen Bunsen-Brenner. Spritzflaschen, Kolben etc. können direct auf die Platten gestellt werden, während man beim Eindampfen zur Trockene zweckmässig auch dünne Asbestplättchen unterlegt.

Ersatz der Wasser- und Sandbäder durch Asbestluftbäder; von O. Böttcher[2]). Die Benutzung von Wasser- und Sandbädern ist, wie bekannt, mit einer Menge von Unzuträglichkeiten verbunden, die Verf. durch die Construction von Luftbädern aus Asbest beseitigen will. Auf eine Asbestplatte von 150×150 oder 180×180 und 1,5 mm Stärke wird ein 30—40 mm hoher Asbestring von 3—4 mm Stärke von verschiedenem Durchmesser je nach der Grösse der Abdampfschalen gesetzt und die Asbestplatte durch einen einfachen Bunsenbrenner oder besser durch einen Finkenerbrenner mit Sternaufsatz erwärmt. Muss das Abdampfen bei bestimmten Temperaturen vorgenommen werden, so kann man seitlich in den Asbestring ein kleines Loch zur Einführung eines Thermometers bohren. Die 1,5 mm starke Asbestplatte kann auch durch die von Fritsch und Venator empfohlene Aluminiumplatte ersetzt werden; jedoch ist bei Anwendung der Asbestplatte die Wärmeausnutzung des Brenners eine grössere.

Neue Dreiecke für Tiegel und Schaalen hat A. Hebebrand[3]) construirt. Die Schaalen und Tiegel werden bei diesen Dreiecken durch kurze Platinstifte getragen, die schräg in einem Winkel von etwa 45°, durch den Eisen- oder Nickeldraht getrieben und am oberen Ende kopfförmig verdickt sind. Zum Erhitzen von Schaalen dienen Dreiecke, deren innerer Theil, der Schalenform

1) Chem.-Ztg. 1900, S. 236. 2) ebenda 1900, S. 794.
3) Chem.-Ztg. 1900, 37.

entsprechend, kreisrund gebogen ist; die Flamme kann so jede beliebige Stelle der Schaale treffen, ohne vom Platindraht oder Eisen wie bei den alten Dreiecken gehemmt zu werden.

Verstellbares Dreieck. An diesem von Leo Martius[1]) angegebenen Thondreieck ist ein Schenkel doppelt und in einer Ecke drehbar, während er an der gegenüberliegenden Seite in einen zurückgebogenen Draht eingehakt werden kann, wodurch das Dreieck beliebig verstellt werden kann.

Ersatz für Wasserstrahlgebläse. Den Laboratorien, die ein Wasserstrahlgebläse nicht besitzen, empfiehlt Fr. Bolm[2]) besonders zum Ausglühen von Kupferoxydul im Luftstrom, den folgenden, in der Erlanger Untersuchungsanstalt angewendeten einfachen Apparat zur Durchleitung der Luft: Man verschliesst eine leere, mit einem unteren seitlichen Tubus versehene Flasche von etwa 15 l Inhalt mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen, durch dessen beide Durchbohrungen zwei rechtwinklig umgebogene Glasrohre führen. Diese Rohre endigen kurz unter dem Stopfen. Das durch das eine der beiden Rohre, welches mit dem Hahne der Wasserleitung verbunden ist, einfliessende Wasser verdrängt die Luft durch das zweite Rohr, welches zunächst mit einer Gaswaschflasche mit concentrirter Schwefelsäure und dann mit dem Kupferröhrchen verbunden ist. Schaltet man zwischen Wasserleitung und Flasche eine Wasserluftpumpe so ein, dass ihr Ablaufwasser, das ja eingesogene Luft mitführt, in die Flasche gelangt, so erhält man bei nur geringem Wasserverbrauch einen starken Luftstrom, der etwa zwei Stunden anhält. Ist die Flasche gefüllt, so lässt man das Wasser nach Lösung der beiden Verbindungsschläuche durch den geöffneten seitlichen Tubus abfliessen.

Verbesserte Centrifugenröhrchen hat Falkenheim[3]) construirt. Diese Röhrchen sind so ausgezogen dass die Spitze nicht central sondern excentrisch angebracht ist. Legt man nun die Röhrchen mit der Spitze nach dem Deckel in die Centrifuge, so sammelt sich der Niederschlag in der Spitze während er sich bei den älteren Röhrchen mehr an die Rohrwandung anlegte und leicht wieder aufgeschwemmt wurde.

In allen Lagen zu gebrauchender Hahn mit Quecksilberdichtung nach H. Göckel[4]). Dieser Hahn kann ohne Weiteres in jede Lage des Hahnschlüssels gebracht werden, selbst so, dass der Griff des Schlüssels nach unten zu stehen kommt. Zu diesem Zwecke sind in den Hahnschlüssel zwei Rillen eingeschliffen, zu welchen zwei in den Hahnmantel eingeschmolzene kurze Röhrenstücke führen, durch welche Quecksilber eingefüllt wird. Die Rillen und die Einfüllröhrchen haben eine solche Weite, dass beim Einfüllen des Quecksilbers die Luft leicht entweichen kann. Nach der Einfüllung des Quecksilbers werden die beiden Einfüllröhrchen

1) Chem.-Ztg. 1900. 15.
2) Ztschr. f. Unters. d. Nahrungsm. 1900, No. 10.
3) D. med. Wchschr. 1900 Ver. Beil. 190.
4 Ztschr. f. angew. Chem. 1900, No. 38.

mit kleinen Korken verschlossen, letztere abgeschnitten und mit kleinen Siegellackkuppen versehen. Um zu verhindern, dass der Schlüssel aus dem Mantel herausfallen oder bei unvorsichtigem Operiren aus demselben herausgezogen werden kann, ist derselbe etwas verlängert und kurz hinter dem Mantel mit einem Loch versehen worden, durch welches ein Sperrstift eingeführt wird. Der so mit Quecksilber beschickte Hahn kann äusserst lange jederzeit in Gebrauch genommen werden, ohne dass sich eine Neufüllung mit Quecksilber nöthig macht, welch' letztere bei eintretendem Fall sich in der oben beschriebenen Weise leicht bewerkstelligen lässt. Der neue Hahn ist von der Thüringischen Glasinstrumentenfabrik von Alt, Eberhardt & Jäger in Ilmenau zu beziehen.

Absorptionsapparat. An dem bekannten Péligot'schen Absorptionsapparat hat F. Pannertz [1]) eine Aenderung angebracht, welche das oft fatale Zurücksaugen vermeidet und deshalb im Betriebe keine unausgesetzte Beobachtung bedarf. Pannertz verwendet den verbesserten Péligot'schen Apparat seit längerer Zeit mit bestem Erfolge bei Stickstoffbestimmungen nach Kjeldahl'scher Methode.

Eine neue Absorptions- und Waschflasche für Gase wurde von A. Gautier [2]) beschrieben.

Einen Apparat zur Darstellung von Schwefelwasserstoff und Schwefelwasserstoffwasser in grösseren Mengen empfahl A. Winkler [3]).

Das Abspülen der Scheidetrichter ist bekanntlich überall da von grosser Bedeutung, wo es sich um die möglichst scharfe Trennung zweier Flüssigkeitsschichten handelt. Um diese Trennung zu bewirken und das Abflussrohr von jeder Spur der zuerst abgeflossenen Flüssigkeit zu befreien, spült A. W. Nunn [4]) dasselbe mittelst eines Gummiballes aus in welchen ein rechtwinklich gebogenes zu einer Spitze ausgezogenes Glasröhrchen eingesetzt ist.

Widerstandsfähiges Filtrirpapier erhält man nach H. Alcock [5]), wenn man das Papier mit einer ammoniakalischen Lösung von Zinkchlorid behandelt. Nach dem Auswaschen und Trocknen des Papieres nimmt dasselbe eine zähe, pergamentartige Beschaffenheit an, ohne seine Durchlässigkeit einzubüssen. Der Aschengehalt, der bei vielen Anwendungsformen nicht in Betracht kommt, steigt natürlich infolge einer solchen Behandlung.

Filtrirhüte. Die bekannte Firma Carl Schleicher & Schüll zu Düren (Rheinland) fertigt Filtrirhüte aus einem Stück, welche ohne weiteres in jeden normalen Trichter passen, da ihre Seitenwände 60° gegen einander geneigt sind. Die Filtrirfähigkeit der Filtrirhüte ist eine hervorragende; sie sind für Fette und

1) Ztschr. f. anal. Chem. 1900. 318.
2) Ztschr. f. Unters. d. Nahr. u. Genussm.; Pharm. Ztg. 1900. 728 Abbildg.
3) Chem. Centralbl. 1900. I 21; Pharm. Ztg. 1900. 534 Abbildg.
4) Pharm. Journ. 1900, No. 1574. 5) Pharm. Journ. 1900, No. 1560.

ätherische Oele, Spirituosen, Salzlösungen usw. in gleicher Weise geeignet. Gefertigt werden dieselben in 8 Grössen von 6 bis zu 25 cm Höhe (Seitenlänge.)

Schwämme als Filtrirmittel für Tincturen und Säfte. An Stelle des nicht immer billigen Filtrirpapieres empfiehlt W. A. Dawson[1]) die Anwendung gewöhnlicher sogen. kleiner Tafelschwämme zur Filtration grösserer Mengen pharmaceutischer Präparate. Man reinigt die Schwämme in bekannter Weise, rollt sie möglichst zusammen und steckt sie dann so in die Abflussröhre eines Percolators, dass der grösserer Theil des Schwammes in der Röhre steckt, während der kleinere Theil, sich selbstthätig verbreiternd, die Röhre nach dem Innern des Percolators überragt und gewissermaassen ein dieselbe bedeckendes flaches Filter bildet. Nach gehöriger Anfeuchtung des Schwammes soll derselbe dann die sehr schnelle und klare Filtration grosser Mengen von Tincturen, Säften und dergl. gestatten.

Neuartige Asbestfilter. Asbestfilter, welche in Gewebe-, Faser- oder Pulverform zu den mannigfaltigsten Zwecken Verwendung finden, haben den Nachtheil, dass bei längerem Gebrauch Lücken zwischen den einzelnen Fasern entstehen, zu deren Beseitigung grosser Druck erforderlich ist, wodurch wiederum bei zu grossem Druck ein Verstopfen leicht eintreten kann. Diesem Uebelstand hat nun Jolles in der Weise abgeholfen, dass er das feinmaschige Gewebe von Asbest — an Stelle desselben kann, wenn auch nicht so vortheilhaft, Wolle, Torf, Leinen u. s. w. benutzt werden — mit einem unlöslichen, feuerbeständigen, porösen Silicat vermischt, z. B. Kieselguhr, und dann mit einer Lösung aus Kieselfluormagnesium und Chlorcalcium (spec. Gew. 1,25 bis 1,50) zu einem gleichmässigen, dicken Brei, vermischt und diesen in dünner Schicht auf das Gewebe aufträgt. Dasselbe wird nun lufttrocken einer hohen Temperatur bis zu 500 ° C. ausgesetzt. Durch die hierbei sich bildenden unlöslichen Verbindungen werden die in der Masse vorhandenen feuerfesten und porösen Stoffe wie durch ein Bindemittel fest an das Gewebe, sowie unter einander gekittet, und es entsteht eine dünne poröse Schicht, welche gemeinsam mit dem Asbestgewebe ein vorzügliches homogenes, schnell durchlässiges Filtermaterial ergiebt, das zu Wasserfiltern und vielen anderen Zwecken sich vorzüglich eignet. Aus dem Kieselfluormagnesium entsteht Fluorsilicium und unlösliches Magnesiumfluorid; durch den Zusatz des Erdalkalichlorids wird ebenfalls eine unlösliche und das Magnesiumfluorid an Bindekraft übertreffende Verbindung erzielt.

Trichter mit Einsatz zum Koliren von Flüssigkeiten nach W. Loewy[2]). Die Vorrichtung dient zum Koliren von Flüssigkeiten, wie dies bei der Ausübung des Berufes eines Apothekers sehr häufig vorkommt. Die Vorrichtung besteht in einem äusseren Trichter von gewöhnlicher bekannter Form. In diesen Trichter

1) Amer. Drugg. 1900, Aug. 27. 2) Pharm. Ztg. 1900. Abbild.

passt ein Einsatz, dessen Boden mit Löchern versehen ist. Zwischen Trichter und Einsatz wird Fliesspapier (Filtrirpapier) oder auch ein engmaschiges Gewebe eingesetzt, welches die Trennung des Flüssigen vom Niederschlage oder dergl. bewirkt. Der Einsatz bildet die Form eines abgestumpften Kegels, so dass auf dem Auslaufrohr ein Raum verbleibt, welcher zur Aufnahme von kolirenden Materialien, wie Baumwollen Schlackenwolle oder drgl. dienen kann. Diese Materialien werden je nach Bedarf über oder unter das Papier oder Gewebe gebracht.

Eine einfache Filterpresse für den Gebrauch im Laboratorium wurde von W. v. Loeben [1]) beschrieben. Die für den Gebrauch im Laboratorium construirte Filterpresse hat den Zweck, das rasche Filtriren von Flüssigkeiten zu ermöglichen, die dadurch, dass sie siedend heiss filtrirt werden müssen, oder dass sie, wie z. B. Aether, niedrig sieden, die Anwendung des üblichen Saugfilters nicht gestatten. Ausserdem können sehr zähe Flüssigkeiten oder solche, die durch einen schleimigen Niederschlag bei der Filtration Schwierigkeiten bereiten, durch die Presse rasch filtriren, da sie die Anwendung eines Druckes von etwa 4 At gestattet.

Eine handliche Recepturkolirpresse wurde von P. Schrader [2]) in Herzberg a. H construirt.

Infundirbüchsen aus Reinnickel werden neuerdings von Warmbrunn, Quilitz & Co. in den Handel gebracht. Die Preise sind ungefähr dieselben wie die der Zinnbüchsen, während die Widerstandsfähigkeit und Reinlichkeit bedeutend grösser ist. Die Büchsen sind aus einem Stück gedrückt und wird für einen Gehalt von 98 bis 99 % Nickel garantirt.

Ein neuer Desinfectionsapparat wurde von F. Utz [3]) beschrieben.

Eine neue automatische Komprimirmaschine hat die Firma Fritz Kilian in Berlin N. auf der Pariser Weltausstellung zur Schau gestellt. Dieselbe weicht in ihrer Construction von allen ähnlichen Fabrikaten vollständig ab. Sie ist auf Walzendruck in der Weise ausgeführt, dass Ober- und Unterstempel zwangsweise zwischen zwei Walzen, beziehungsweise Rollen geführt und die fertigen Tabletten nach oben durch eine dritte Walze ausgestossen werden. Durch fortdauernde Rotation einer Matrizenscheibe, welche 12 Fülllöcher enthält, wird es ermöglicht, dass bei einer Leistung bis zu 200 Stück pro Minute jede einzelne Tablette unter eigenem, constanten Druck für sich hergestellt wird, daher eine, an anderen Systemen sich unangenehm bemerkbar machende, vorzeitige Abnutzung trotz der unübertroffen hohen Leistung nie eintreten kann. Die Maschine liefert ein glänzendes, staubfreies Fabrikat, das durch beliebige Druckregulirung lose und fest gepresst werden kann. Die Füllung für die einzelnen Volumen wird innerhalb einiger Secunden genau und exact regulirt, und sind

1) Apoth.-Ztg. 1900. 233. Abbildg. 2) Pharm.-Ztg. 1900. 797 Abbildg.
3) Pharm. Ztg. 1900 637.

Tabletten bis zu 20 mm Durchmesser herzustellen. Die Maschine, welche unter dem Fabriknamen „Pfeil“ in den Handel gebracht wird, ist für Kraftbetrieb eingerichtet; das Gewicht derselben beträgt ca. 200 kg.

Kromprimirmaschine nach Rosenthal[1]). Diese Maschine besteht aus dem Pressstock mit dem Presstisch und der Schraubenspindel mit Balancier. Am unteren Ende der Schraubenspindel werden die Pressschlitten mit den drei Pressbolzen befestigt. Auf dem Presstisch werden die revolverartig gebohrten Presscylinder aufgesetzt, in welchen durch stempelförmige Einsätze die Tabletten gepresst und geformt werden. Stellstifte auf dem Presstisch ragen in die Drehscheibe der Cylinder und reguliren deren centrischen Stand zur Schraubenspindel. Ein Sperrkegel an der Drehscheibe greift in Einschnitte am Cylinder ein und regelt dessen Stellung zu den Pressbolzen. Bei jedem Niedergang der Schraubenspindel wird gleichzeitig eine Tablette vorgepresst, eine fertig gepresst und eine fertig gepresste ausgestossen. Pressschlitten und Presscylinder sind auswechselbar, um Tabletten verschiedenen Durchmessers herzustellen. Die Maschinen besitzen Cylinder mit je nach der Grösse der Maschine verschiedener Anzahl Bohrungen und werden durch die Firma Reiniger, Gebbert & Schall in Erlangen geliefert.

Tubenfüllapparat nach A. Hoelzle. D. R.-G.M. No. 132 650. Dieser neue Apparat hat den Vorzug leichter und bequemer Handhabung, sowohl beim Füllen der Tuben, als auch beim Reinigen des Apparates. Er besteht aus einem cylindrischen verzinnten Blechgefäss, ca. $1^{1}/_{2}$ kg haltend, mit seitlicher Abfüllöffnung, an welche drei Ansätze für die vier gangbarsten Grössen von Tuben angeschraubt werden können; es lassen sich also mit einer Füllung vier verschiedene Grössen von Tuben füllen. Der Cylinder ist in seinem oberen Theil vom unteren Theil abschraubbar, was ein sehr leichtes Reinigen durch Auskratzen resp. mit heissem Wasser möglich macht. Der Holzblock wird entweder mittelst einer Schraube am Tisch festgemacht, oder er kann auch mit vier sogenannten Holzschrauben auf dem Arbeitstisch befestigt werden. Der Kolben hat zwischen zwei Metallplatten einen Gummiring, wodurch jede Reibung von Metall an Metall verhindert wird. Der leicht umgebogene Deckel giebt der Druckstange die Führung. Der Apparat wird durch die Actiengesellschaft für pharmaceutische Bedarfsartikel (vormals Georg Wenderoth) in Cassel in den Handel gebracht.

Einen neuen *Patent-Trockenverschlussapparat für Medicinaloblaten* bringt die Firma Zilchen u. Co. in Dresden N. in den Handel[2]).

Eine neue Chloroformflasche nach Blumberg[3]) besteht aus einem gradirten dunklen Glascylinder, welcher mit einer für beide

1) Pharm. Ztg. 1900, Abbildg. 2) Pharm. Ztg. 1900, Abbildg.
3) Centralbl. f. Chirurg.; d. D. Med.-Ztg. 1900, No. 91.

Oeffnungen gleichen Vorrichtung verschlossen wird. Der mit einem metallenen Aufsatz versehene Kork ist von einem kurzen, dünnen Röhrchen durchbohrt, dessen äussere Mündung ein mit einer Feder versehener Hebel verschliesst. Hält man nun den Chloroformbehälter mehr oder weniger senkrecht in der Hand und drückt die beiden dem Glascylinder fast parallel verlaufenden grossen Hebelarme näher an das Glas, so werden die kurzen Hebelarme von den Mündungen der Röhrchen abgehoben, und die Luft tritt durch die obere Oeffnung hinein, während durch die untere das im Cylinder befindliche Chloroform im Strahl, wie es bei der Giessmethode nöthig ist, herausfliesst. Um ein tropfenweises Heraustreten des Chloroforms zu ermöglichen, hat man beim oberen Verschluss eine Schraube, die durch den kurzen Hebelarm läuft, so weit herunterzudrehen, bis sie sich auf die Metallplatte am Kork anstemmt; dadurch hebt sich der kleine Hebelarm von der Mündung des Röhrchens ab, und die Aussenluft communicirt ungehindert mit der im Cylinder befindlichen.

Neue Tropfapparate für Arzneigläser wurden von Eschbaum [1]) und von R. von Welk [2]) vorgeschlagen.

Eine *Falzkapselmaschine,* welche die Firma August Zemsch, Maschinenfabrik zu Wiesbaden, herstellt, ist bestimmt, den eigenen Bedarf an Falzkapseln in einer Apotheke oder ähnlichem Betriebe anzufertigen. Die Maschine ist für Handbetrieb eingerichtet, sie besitzt einen doppelten Falzapparat, welcher letztere je nach der gewünschten Länge der Kapseln bei jeder Umdrehung des Schwungrades einmal, zweimal oder viermal schneidet. Die Satinirwalzen bewirken zugleich das Vorschieben des Kapselbandes; für die verschiedenen Sorten von Kapseln müssen die Satinirwalzen ausgewechselt werden: je dünner die Satinirwalzen sind, desto kürzer werden die Kapseln, je dicker die Walzen sind, desto länger werden die Kapseln. Die Breite der Kapseln hängt von der Breite des Papierstreifens, bez. von der Verstellung des Falzers ab.

Ein neuer Pulverkapselöffner. Die in der Neuzeit in den Handel gebrachten Pulverkapselöffner sind trotz ihrer scheinbaren Einfachheit noch so complicirt, dass sich der Anschaffungspreis für einen derartigen Bedarfsartikel zu hoch stellt, und dann ist die Construction immerhin nachtheilig, als in vielen Fällen federnde Blasebälge zur Erzeugung des nöthigen Luftstromes benutzt werden. Diese können jedoch einem häufigen und anhaltenden Gebrauche auf die Dauer nicht Stand halten und werden später reparaturbedürftig. In Folge dessen hat Hofner [3]) einen Oeffner erfunden, der sehr einfach und billig ist. Derselbe besteht aus einem einfachen, birnförmigen Gummiballon und einem gebogenen, etwa 1,5 cc breiten und 10 cm langen, vernickelten Ansatzröhrchen, welches in ein lippenförmiges Ende ausläuft, durch dessen schmalen länglichen Spalt der Luftstrom in die Kapselöffnung getrieben

1) Pharm.-Ztg. 1900, S. 931. 2) ebenda S. 941. Abbildg.
3) Pharm. Post 1900. 7.

wird. Der Kapselöffner selbst wird mit der rechten Hand in der Weise erfasst, dass der Ballon die Handhöhle ausfüllt und das Nickelrohr mit dem Zeigefinger und dem Daumen festgehalten wird. Durch einen minimalen Druck mit dem kleinen und dem Ringfinger wird so ein genügender Luftstrom erzeugt, dass jede Kapsel sofort aufgeht; sämmtliche Kapseln werden zuerst auf einmal geöffnet und dann erst der Inhalt eingefüllt.

Gummi-Mörserkappen zum Pulverisiren unter Luftabschluss; von Roland Scholl[1]). Wohl jedem Chemiker und Apotheker hat sich gelegentlich der Misstand in unangenehmer Weise fühlbar gemacht, den das Pulvern hygroskopischer, scharf oder übel riechender, giftiger und spröder Substanzen im offenen Mörser mit sich bringt. Der Uebelstand kann gänzlich vermieden werden, wenn man den Mörser durch eine Gummikappe luftdicht verschliesst, die in der Mitte eine Oeffnung zum Durchführen der Keule hat. Um letzterer beim Pulverisiren genügend Spielraum zu lassen, ohne eine Abstreifen der Kappe vom Möser befürchten zu müssen, überragt die Kappe den Mörser seitlich um einige Centimeter (der Mörser besetzt ausserdem einen nach aussen gebogenen Rand, wie die Metallmörser). Die Gummikappen liefert die Sächsische Gummi- und Guttaperchawaarenfabrik H. Schwieder-Dresden.

B. Specieller Theil.

a. Metalloïde und deren anorganische Verbindungen.

Wasserstoff und Sauerstoff.

Zur quantitativen Bestimmung des Ozons. Wenn zur quantitativen Bestimmung des Ozons neutrale Kaliumjodidlösung benutzt wird, so ist nach Brunck[2]) der Vorgang ein sehr complicirter und wird durch folgende Gleichungen ausgedrückt: 1: $O_3 + 2\,KJ = 2\,J + K_2O + O_2$, 2: $6J + 3\,K_2O = KJO_3 + 5\,KJ$, 3: $5\,O_3 + 2\,J = J_2O_5 + 5\,O_2$, 4: $O_3 + K_2O = K_2O_2 + O_2$, 5: $K_2O_2 + 2\,J = 2\,KJ + O_2$, 6: $K_2O_2 + H_2O = H_2O_2 + K_2O$, 7: $O_3 + H_2O_2 = H_2O + 2\,O_2$. Aus den Gleichungen 5 und 7 folgt ein beträchtlicher Ozonverlust. Zur Vermeidung desselben muss die Kaliumjodidlösung angesäuert werden, und zwar ist es gleichgiltig, ob Schwefelsäure oder Essigsäure zugesetzt wird, jedoch empfiehlt es sich, stets nur die berechnete Menge Säure anzuwenden. Die Kaliumjodidlösung wird besser nicht zu hochconcentrirt angewendet (etwa $^1/_5$-Normal) und nach Beendigung des Versuches wird nur ein aliquoter Theil der auf ein bestimmtes Volum gebrachten Lösung mit $^1/_{100}$-Normal-Thiosulfat titrirt. Das zu untersuchende Gas kann vorher mit conc. Schwefelsäure gewaschen werden.

---

1) Chem.-Ztg. 1900, 15. 2) Chem.-Ztg. 1900, Rep. 192.

Darstellung von chemisch reinem destillirten Wasser. In chemischen und physikalischen Laboratorien werden zeitweise grössere Mengen destillirten Wassers benöthigt, welches reiner sein soll, als das üblicherweise im Grossen erzeugte Produkt. Ein solches Wasser erhält man nach Marek[1]) bei Befolgung des nachstehend beschriebenen Verfahrens. Bei einem gewöhnlichen Destillirapparat mit kupferner, gut verzinnter Blase, zinnernem Helm und ebensolcher Kühlschlange werden die Verbindungsflanschen und das Verschlussstück der Füllöffnung auf einander passend geschliffen, und es wird beim Gebrauche des Apparats keinerlei Dichtung zwischen dieselben gebracht. Ein vorzüglicher Verschluss ist, nebenbei bemerkt, garnicht erforderlich, weil die Dampfspannung im Apparate immer eine minimale ist. In dieser Weise vermeidet man die erste Quelle von Verunreinigungen des Destillates durch organische und unorganische Substanzen des Dichtungsmaterials. Blase, Helm und Kühlschlange werden innen nie mechanisch gereinigt und mit den Händen angegriffen. Hierdurch wird der Einführung von Fett und anderen Substanzen gesteuert, während sich der Apparat immer im Laufe der Zeit mit einer feinen, der Einwirkung von Wasser widerstehenden Schicht belegt. Soll destillirt werden, so wird die Blase mit Brunnenwasser und destillirtem Wasser ausgespült und mit einfach destillirtem Wasser beschickt. Das Wasser aus dem Kühlgefässe wird vollständig abgelassen. Nun wird gefeuert, bis der Dampf aus der Kühlschlange etwa 5 Minuten lang abströmt. Daraufhin lässt man das Kühlwasser ein- und in üblicher Weise abfliessen. Das Kühlwasser soll nahe an dem Punkte eintreten, wo die Kühlschlange das Kühlgefäss verlässt; die Kühlung sei reichlich, die Temperatur des Kondensates nicht über 25°. Bei dem Durchströmen von Wasserdampf werden in Helm und Kühlschlange die organischen Keime getödtet und gleichzeitig von der inneren Fläche dieser Apparattheile die im Wasser löslichen Theile gelöst und mit allfälligen Staubablagerungen u. dgl. mechanisch weggewaschen. Während das Wasser gut siedet, giebt man nun in den Apparat eine kleine Quantität übermangansaures Kali (am besten in Form der gesättigten wässrigen Lösung) und beginnt die eigentliche Destillation. Die organischen Substanzen werden hierbei bis zu Kohlensäure oxydirt. Von dem Destillat wird ein Bruchtheil, der noch Ammoniaksalze und Kohlensäure enthalten kann, als „Vorlauf" getrennt aufgefangen. Nunmehr wird das Hauptprodukt bei sehr schwachem Feuer abdestillirt. Der Rest, welcher bei richtiger Dosirung des Hypermanganates eine eben noch erkennbare rosenrothe Färbung haben soll, ist wegzugiessen. Man gewinnt auf diese Weise bei einem Blaseninhalt von 36 l und einer Beschickung mit 30 l Wasser unter Zufügung von 300 mg Hypermanganat: Vorlauf 3 l und Hauptprodukt 18 l, welche in etwa 15 Stunden abzutreiben sind. Das Destillat wird am besten in Flaschen aus weissem, hartem böh-

1) Journ. f. prakt. Chem. 1899 No. 24.

mischen Glase, mit eingschliffenen Stöpseln, aufgefangen. Ueber jeden Stöpselverschluss ist noch ein Zink- oder Glassturz zur Abhaltung des Staubes anzuordnen. Die Flaschen sind gross zu wählen (ca. 20 l), damit das Verhältniss der eingeschlossenen Wassermasse zur Glasoberfläche recht gross ausfällt. Vor der Destillation wird jede Flasche mit reiner concentrirter Salpetersäure ausgeschwenkt und mit Brunnenwasser ganz voll gefüllt, so dass eine etwa 1 % Salpetersäure entsteht, die in der Flasche einen Tag lang belassen wird. Unmittelbar vor dem Unterstellen unter die Kühlschlange wird die Säure abgegossen und mit dem „Vorlauf" gründlich ausgespült. Das Produkt der vorbeschriebenen Operation ist eine wässrige Glaslösung von auffallender Klarheit und Durchsichtigkeit und so geringem Gehalte an festen Bestandtheilen, dass deren Nachweis mit gewöhnlichen Hilfsmitteln nicht möglich ist. Eine Veränderlichkeit der Dichte in den zu verschiedenen Zeiten erhaltenen Destillaten ist auch mit den allerfeinsten Hilfsmitteln nicht nachweisbar. Die lebensfähigen organischen Keime sind so vollkommen ausgeschieden, dass das Wasser selbst nach vielmonatlichem Stehen auch nicht Spuren einer Aenderung der Durchsichtigkeit oder der Bildung von Beschlägen der Glaswand erkennen lässt.

Wasserstoffsuperoxyd und seine Anwendung; von L. Hesse [1].

Zur Darstellung von Wasserstoffperoxydlösung eignet sich vorzüglich nach Forgrand [2]) das Hydrat des Natriumperoxyds. Dasselbe wird gewonnen durch langsames Verdampfen einer wässerigen Natriumperoxydlösung. Nach Harcourt besitzt diese sehr beständige Verbindung die Formel $Na_2O_2 + 8 H_2O$. Löst man 231 g dieses Hydrats in 2 Mol. genügend concentrirter Salzsäure (36,5 g = 200 cc), so erhält man ohne Entweichen von Gas sofort eine neutrale und vollkommen klare Wasserstoffperoxydlösung, die 19 bis 20 Volumina enthält. Wählt man 36,5 g = 100 cc Salzsäure, so ist der Gehalt des Wassers 30 Volumina. Die Temperatur steigt bei dieser Darstellung nur gering. Das mit gebildete Chlornatrium ist ohne Nachtheil auf das Präparat.

Chlor. Brom. Jod. Fluor.

Bestimmung des Chlors im Chlorkalk; von C. Wolowski [3]. Verfasser bestimmt den Gehalt einer Chlorkalklösung, indem er mit ihr direct eine mit Schwefelsäure angesäuerte Jodkaliumlösung von bekanntem Gehalte bis zur Farblosigkeit titrirt. Zum Nachweis des noch freien Jods dient Chloroform, das sich noch mit so geringen Mengen Jod rosa färbt, mit welchem Stärkekleister keine Bläuung mehr giebt. Zur Erleichterung der Farbenerkennung wird in sich zuspitzenden Probirgläschen titrirt. Verfasser be-

1) Apoth.-Ztg. 1900, S. 676. 2) Monit. Scientif. 1900, 124.
3) Chem. Centralbl. 1900, I, 317.

nutzt kleine Büretten mit Glashahn von etwa 10 cc Inhalt, deren Enden so ausgezogen sind, dass 20 Tropfen genau 1 cc sind, und zählt die Tropfen.

Ueber eine Methode zur *Trennung von Chlor und Jod* berichteten Vanino und Hauser[1]). Man fällt die Halogene mit $AgNO_3$, filtrirt nach dem Absetzen unter Dekantiren mit heissem Wasser, wobei man darauf achtet, dass möglichst wenig von dem Niederschlag aufs Filter kommt. Nach vollständigem Auswaschen versetzt man den Niederschlag im Becherglase mit 25 cc einer Auflösung von 50 g Potasche in 100 cc Wasser und mit 5 cc einer 42 %igen Formaldehydlösung und lässt einige Zeit stehen, bis keine Kohlensäureblasen mehr entwickelt werden. Der Prozess wird durch anfängliches Erwärmen auf 30—40 ° sehr beschleunigt. Inzwischen führt man die auf dem Filter verbliebenen Antheile durch wiederholtes Aufspritzen der auf 40 ° erwärmten obigen Mischung in Silber über, soweit sie aus Silberchlorid bestanden haben. Dann filtrirt man unter Dekantiren mit heissem Wasser ab, indem man beachtet, dass möglichst wenig von dem Niederschlage auf das Filter kommt. Nach dem vollständigen Auswaschen löst man in verdünnter heisser Salpetersäure auf und filtrirt, nachdem die Flüssigkeit vollkommen klar erscheint. Sollten die auf dem Filter gelösten Antheile anfänglich trübe durchlaufen, so lässt man sie selbstverständlich zur Hauptmenge in das Becherglas zurücklaufen. Auf dem Filter bleibt Jodsilber zurück. Dasselbe wird nach dem Auswaschen getrocknet, vom Filter möglichst getrennt, und in einem Porzellantiegel erhitzt, bis es eben geschmolzen ist. Das Filter wird in einem gewogenen Porzellantiegel verbrannt und der aus Filterasche und Jodsilber bestehende Rückstand direct gewogen. Das ins Filtrat gegangene Silber giebt, mit Salzsäure gefällt und als Chlorsilber gewogen, das ursprüngliche Chlor.

Zur Darstellung chemisch reiner, namentlich chlorfreier Salzsäure. Ein Verfahren zur Darstellung von Chlorwasserstoff direct aus Chlor und Wasserstoff, dadurch gekennzeichnet, dass man in ein mit grob pulverisirter Holzkohle beschicktes Apparatsystem gleichzeitig Chlor und Wasserstoff in molekularem Verhältniss oder mit etwas überschüssigem Wasserstoff einleitet, wurde H. & W. Pataky in Berlin patentirt. Das Princip der Methode ist folgendes: Auf der Oberfläche der Kohle verbindet sich das Chlor und das Wasserstoffgas zu Salzsäuregas, das durch die Kohle absorbirt wird. Sobald das Maximum der Absorption der Salzsäure durch die Kohle erreicht ist, wird durch die weitere Bildung von Salzsäuregas aus neu eingeführtem Chlor und Wasserstoff die gebundene Salzsäure in dem Maasse von der Kohle abgegeben, als sich neue Salzsäure bildet. Es findet also eine regelmässige Entwickelung von Salzsäure statt und wenn hierbei im genauen molekularen Verhältniss gearbeitet

1) Ber. d. D. Chem. Ges. 1899. S. 3615.

oder vorsichtshalber Wasserstoff im geringen Ueberschuss angewendet wird, so erhält man nach Angabe der Erfinder eine chemisch reine, vor Allem chlorfreie Salzsäure [1]).

Haltbarkeit der Salzsäure. Dass sich in reiner Salzsäure durch Einwirkung des directen Sonnenlichtes Chlor bilden kann, ohne dass dieses von der zur Darstellung verwendeten Schwefelsäure und einem eventuellen Nitrosegehalt derselben herrührt, beobachtete L. L'Hôte [2]). Verf. fand, dass Chlor in so beträchtlichen Mengen gebildet worden war, dass es schon durch den Geruch nachgewiesen werden konnte; weder schwarze noch gelbe oder rothe Gläser vermochten im Sonnenlicht die Entstehung von Chlor zu hindern. Salzsäure, die von dieser Verunreinigung frei bleiben soll, darf daher nur in zerstreutem Tageslicht aufbewahrt werden.

Arsenfreie Salzsäure. Während es nicht möglich ist, arsenfreie und weiterhin chemisch reine Salzsäure durch Fällung des Arsens mittelst Zinnchlorürs in der rohen Säure und darauf folgende Destillation der letzteren zu erhalten, gelingt dieses leicht und glatt, wenn man Salzsäuregas mit Lösungen von Zinnoxydulverbindungen, am zweckmässigsten mit einer Zinnchlorürlösung, in Berührung bringt, sei es, indem man das Gas durch die in einem geeigneten Behälter befindliche Lösung leitet, oder indem man es in Waschtürme oder Waschgefässe leitet, die mit der Lösung berieselt werden. D. R.-P. 109488. Hartkortsche Bergwerke und chem. Fabrik, Schwelm und Hartkorten [3]).

Die Contraction beim Verdünnen von Acid. hydrochlor.; von C. de Groot [4]). Bei der Frage, in welchem Verhältniss Salzsäure von 1,126 spec. Gew. und Wasser gemischt werden müssen, um eine Säure von 1,062 spec. Gew. zu erhalten, ohne Rücksichtnahme auf eine bei der Mischung eintretende Volumveränderung, stellt sich heraus, dass zu 1 kg Chlorwasserstoffsäure 916 g Wasser zuzusetzen sind. Wie stimmt das mit dem Verhältniss der Pharmakopöe 1 : 1? Bei der Bestimmung des spec. Gew. der verdünnten Säure findet man 1,062 (ungefähr), obwohl dasselbe der Berechnung gemäss niedriger sein müsste. Verf. bereitete 500 g verdünnte Salzsäure in einem Messkolben von 500 cc; nachdem Kolben, Säure und Wasser auf 15° gebracht waren. Unmittelbar nach der Mischung stieg die Temperatur auf 20°; das Mischen von 250 g Säure mit 250 g Wasser hatte also eine Temperaturerhöhung von 5° zur Folge. Nach der Abkühlung auf 15° waren 29,2 cc Wasser zum Auffüllen bis zum Strich nöthig. Das Volumen der verdünnten Säure war also 500—29,2 = 470,8 cc, während die Summe der gemischten Volumina Salzsäure und Wasser $\frac{250}{1,126} + 250$ cc = 472 cc war, so dass also eine Contraction von 472—470,8 = 1,2 cc zu constatiren war. Zieht man nun bei der Frage, wieviel Wasser nothwendig ist, um 1 kg Salzsäure zu

1) Pharm. Centralhl. 1900. 2) Chem. C.-B. 1900, II, 4.
3) Chem. Ind. 1900, S. 163. 4) Pharm. Weekbl. No. 30, 1900.

verdünnen, die Contraction in Rechnung, so kommt man zu folgender Gleichung, in der x die fragliche Menge Wasser bedeutet:

$$\frac{1}{1,126} + x - 0,005 = \frac{1+x}{1,062}.$$

(Die Contraction war bei $^1/_4$ kg Salzsäure 1,2 cc, also beträgt sie für 1 kg $4 \times 1,2 = 5$ cc ungefähr). x ist dann gleich 1,002 kg. Nimmt man für die spec. Gew. von starker und verdünnter Salzsäure die Zahlen 1,1223 bezw. 1,0601, bezogen auf Wasser von 4°, und nimmt man für Wasser von 15° als spec. Gew. die Zahl 0,99916, dann ergiebt sich die Contraction bei der Anfertigung von 2 kg verdünnter Salzsäure durch folgende Gleichung:

$$\frac{1}{1,1223} + \frac{1}{0,99916} - C = \frac{2}{1,0601}.$$

C bedeutet die Contraction; C also = 0,0051 = 5,1 cc.

Darstellung reiner Bromwasserstoffsäure. Die Verwendung von amorphem Phosphor zur Darstellung von Bromwasserstoff hält A. Scott[1]) nicht für zweckmässig, da infolge des Arsengehaltes desselben die gewonnene Bromwasserstoffsäure meist durch Arsenverbindungen verunreinigt ist. Er empfiehlt, die Bromwasserstoffsäure in der Weise zu bereiten, dass man Brom mit dem Sechsfachen seines Gewichtes Wasser übergiesst, Schwefligsäureanhydrid einleitet, bis fast alles Brom gebunden ist, und unter Zusatz von etwas Baryumbromid destillirt. Zur Herstellung der reinen Säure führt man die Destillation im Wasserstoffstrome aus.

Ueber die *Verwendung der Fluorwasserstoffsäure und ihrer Salze* in der Gährungstechnik berichtete E. Merck[2]).

Schwefel. Selen.

Dampfdichte des Schwefels. Die bisherigen Dampfdichtebestimmungen des Schwefels lassen keinen sicheren Schluss auf seine Molekulargrösse zu. Die sorgfältigsten Untersuchungen von Biltz führen aber zu dem Ergebniss, dass die Schwefelmoleküle aus mehr als sechs Atomen bestehen und dass die Dampfdichte bei Steigerung des Druckes und Erniedrigung der Temperatur über 6 hinaus wächst. Durch eine neue Methode der Dampfdichtebestimmung unter stark vermindertem Druck waren Bleier und Kohn[3]) im Stande zu zeigen, dass das undissoziirte Schwefelmolekül aus acht Atomen besteht.

Zum Nachweis von gestossenem Schwefel in Sulfur sublimatum bedient man sich am zweckmässigsten des Mikroskops oder des Polarisators. Schwefelblumen bilden unter dem Mikroskope dunkle Anhäufungen, dem Blumenkohl ähnlich, ohne Wirkung auf das polarisirte Licht. Gestossener Schwefel dagegen zeigt mehr oder weniger durchsichtige Krystalle. Dieselben sind auf dem dunklen

1) Chem. and Drugg. 1900.
2) E. Merck's Bericht über 1899; Pharm. Centralh. 1900, 155.
3) Ber. d. D. chem. Ges. 1900, S. 50.

Feld der gekreuzten Nicols stark aufgehellt. Man bettet die zu mikroskopirende Probe am besten in Paraffinöl ein [1]).

Verfälschter Schwefel, welchem bis 30 % Schwerspath beigemengt sind, soll neuerdings in Weinbau treibenden Gegenden, wo viel Schwefel zum Schwefeln der Weinfässer verwendet wird, in den Handel gebracht werden [2]).

Pictolin. Die Gesellschaft für flüssige Gase Raoul Pictet zu Berlin bringt unter der Bezeichnung Pictolin ein Gemenge verflüssigter Gase zur Tödtung von Ungeziefer aller Art in den Handel. Die durch das Kaiserliche Gesundheitsamt angestellten Versuche haben sehr günstige Erfolge gehabt. Das Pictolin besteht, wenn nicht ganz, so doch zu einem Theile aus verflüssigter schwefliger Säure. Da diese schon in geringen Mengen sich durch den Geruch bemerkbar macht, so ist die Befürchtung ausgeschlossen, dass die Gase den Menschen in der Art gefährlich werden könnten, wie geruchlose Gase. Vielleicht besteht das Pictolin auch aus verflüssigter Kohlensäure oder Stickstoff oder auch einem Gemenge beider und die Beimischung der schwefligen Säure ist nur erfolgt, um dem Gasgemenge einen warnenden Geruch zu geben. Das Pictolin ist geeignet zur Tödtung von Ratten in Schiffen (wichtig, weil die Ratten Ueberträger der Pest sind), Mäusen, Wanzen in geschlossenen Räumen; Fliegen werden nur betäubt und erwachen später wieder. Ferner gelang es, wilde Kaninchen durch Eingiessen von Pictolin in die Oeffnungen der Baue abzutödten.

Die Rauchbeschädigung durch schweflige Säure an Coniferen haben Sorauer und Ramann [3]) genauer studirt. Durch einmalige Einwirkung grösserer Mengen von schwefliger Säure wird der Chlorophyllfarbstoff zerstört, manche Zellen sind sonst unverändert, in anderen sind die Chlorophyllkörner gelöst. Häufig ist die dem Gase am meisten ausgesetzte Nadelspitze vernichtet, während die unteren Theile sich wieder erholen können. Die chronische Vergiftung durch geringe Mengen lässt sich erst erkennen, nachdem die Nadeln längst funktionsunfähig geworden sind. Anfangs quellen die Chlorophyllkörner, um später mit dem Zellinhalt zu einer grünlichen Masse zu zerfliessen, die sich hautartig an die Zellwand anlegt. In diesem Stadium bringt auch ein Aufhören der Giftwirkung keine Heilung. Die Zellen sterben allmählich ab, leeren sich von der Spitze her und werden nun nach und nach gelb und braun, sodass erst jetzt äusserlich die Krankheit erkannt werden kann. Die Zellwände werden braun, die Spaltöffnungen häufig roth.

Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid; D. R.-P. No. 113933 für Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Das Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid aus unreinen technischen, schweflige Säure enthaltenden Gasgemischen, wie sie bei der Abröstung von Schwefelerzen oder

1) Pharm. Rundsch. 1900, 435. 2) Südd. Apoth.-Ztg. 1900.
3) Chem. Ztg. 1899. Rep. 382.

beim Verbrennen von rohem Schwefel oder sonstwie entstehen, ist dadurch gekennzeichnet, dass man das Kontactverfahren combinirt mit einem Reinigungsverfahren, welches darin besteht, dass man das heisse Gasgemisch abkühlt (zweckmässig durch Vorkühlung in Leitungen und Hauptkühlung in Kühlapparaten) und einem die innige Durchmischung mit der Waschflüssigkeit bewirkenden Waschprocess so lange unterwirft, bis die optische und chemische Untersuchung die völlige Entfernung von staub-, nebel- und gasförmigen Stoffen, wie Schwefelsäure, Arsen, Phosphor, Quecksilber und deren Verbindungen ergiebt. Zuerst werden zweckmässig die heissen Gase mittelst eines Gas- oder Dampfstromes gehörig gemischt und dadurch etwaiger unverbrannter Schwefel verbrannt; die in den heissen Gasen enthaltene Schwefelsäure wird durch Zuführung von Wasserdampf verdünnt und hierdurch die harten Verbindungen der Schwefelsäure mit den Unreinigkeiten in lockeren Schlamm verwandelt, sowie die Angreifbarkeit der Apparate und die Bildung schädlicher Wasserstoffverbindungen verhindert; hierauf werden die Gase abgekühlt und einem durch maschinelle Bewegung bewirkten Waschprocess mit Wasser oder Schwefelsäure unterworfen.

Bereitung von Schwefelsäure. Nach folgendem Verfahren kann eine concentrirte Schwefelsäure ohne Salpetersäure und ohne Kontactkörper dargestellt werden. Es gelingt dies dadurch, dass die in irgend einem Röstofen erzeugte schweflige Säure, im passenden Verhältniss zur Bildung von Schwefelsäure mit Wasserdampf und Luft innigst vermischt, durch einen Schachtofen geleitet wird. Dieser Schacht wird durch Thonplatten, welche mit Löchern versehen sind, in mehrere Theile zerlegt. Die Platten tragen eine Koksschicht. Die einzelnen Kammern, welche die Gase nach einander durchströmen müssen, enthalten Zuführungen von Luft und Wasserdampf, um stets das günstige Verhältnis der Bestandtheile zu einander herstellen zu können. Sehr wesentlich ist ferner die genaue Regulirung der Temperatur im Ofen, da die Schwefelsäure sich bei einer bestimmten Temperatur (bei beginnender Rothgluth) zersetzt und andererseits die Bildung bei zu niedriger Temperatur sich sehr langsam vollzieht. Nur durch genaue Innehaltung der wichtigsten Mischungsverhältnisse und der günstigsten Temperatur ist eine concentrirte Säure zu erhalten. D. R.-P. 109484. A. Sébillot, Paris[1]).

Ueber selenhaltige Schwefelsäure; von Schlagdenhauffen und Pagel[2]). Bei der Darstellung von reiner Salzsäure aus Chlornatrium und Schwefelsäure, welche als „chemisch rein" bezeichnet war, beobachteten die Verfasser eine Rothfärbung des Wassers in der Waschflasche. Es stellte sich heraus, dass diese Rothfärbung auf eine Verunreinigung der angewandten Schwefelsäure durch Selen zurückzuführen war. Um festzustellen, ob diese Verunreinigung der sog. reinen Schwefelsäure des öfteren vorkäme, unter-

---

1) Chem. Ztg. 1900, S. 444. 2) Journ. de Pharm. et de Chim. 1900.

suchten die Verfasser zwölf verschiedene Handelspräparate, welche sämmtlich als „chemisch reine Schwefelsäure“ geliefert waren. Nur drei Proben waren frei von Selen, alle übrigen waren selenhaltig. Zum Nachweise von Selen in Schwefelsäure benutzten die Verfasser die bekannte Dragendorff'sche Kodeïn-Reaction. Bringt man eine kleine Menge Kodeïn mit 5—6 Tropfen selenhaltiger Schwefelsäure zusammen, so entsteht nach kurzer Zeit bei gewöhnlicher Temperatur eine Grünfärbung, welche bei der Temperatur des Wasserbades in ein dunkles Blaugrün übergeht. Reine Schwefelsäure giebt diese Reaction niemals.

Reactionsvermögen und Concentration der Schwefelsäure. W. Vaubel[1]) weist darauf hin, dass neben der elektrolytischen Dissociation der reagirenden Körper sicherlich auch noch andere Umstände in Betracht kommen und führt als gutes Beispiel für die Behauptung, dass nicht gerade alle Reactionen als Ionenreactionen aufzufassen seien, die Schwefelsäure an, welche mehrere Hydrate bildet, von denen einige isolirt werden können, z. B. H_2SO_4, H_2O; $H_2SO_4, 2H_2O$; $H_2SO_4, 4H_2O$. Verf. hat einige Versuche angestellt, welche ergaben, dass bestimmte Reactionen organischer Farbstoffe mit Schwefelsäure höherer Concentration zunächst nur durch Annahme eigenartiger Combinationen, die durch den verschieden grossen Wassergehalt bedingt sind, erklärt werden können. Beispielsweise giebt Phenylrosindulin mit concentrirter Schwefelsäure eine charakteristische Grünfärbung, aber erst dann, wenn der Gehalt der Schwefelsäure nicht höher als 95,2 % H_2SO_4 ist; anderenfalls tritt Braunfärbung ein, die durch Wasserzusatz in Grün übergeht, sobald die genannte Verdünnung erreicht ist. Auch beim Natriumthiosulfat ist der Einfluss der Hydratbildung unverkennbar: Verdünnte Schwefelsäure giebt mit Thiosulfat Schwefeldioxyd und Schwefelausscheidung. Bei Anwendung einer Säure von 84,1 % H_2SO_4 zeigen sich jedoch deutlich nachweisbare Mengen von Schwefelwasserstoff, die mit der Concentration der Schwefelsäure immer mehr zunehmen und bei concentrirter Säure sehr stark auftreten. Eine Säure von 84,1 % H_2SO_4 entspricht annähernd dem Hydrat H_2SO_4, H_2O. Diese Beobachtung, die zu einem bereits bekannten Hydrat führt, kann als sicherer Beweis für die Annahme Vaubel's gelten, dass nicht nur die Ionenconcentration, sondern auch die Hydratbildung von grossem Einfluss auf die Reactionsfähigkeit ist.

Ueber die Bestimmung von Schwefelsäure bei Gegenwart von Eisen; von G. Wyrouboff[2]).

Stickstoff.

Ein Verfahren zur Bestimmung der Nitrite bei Gegenwart von Nitraten oder anderen löslichen Salzen beschrieb J. Gailhat[3]).

1) Journ. f. prakt. Chemie 1900, 62, 141.
2) Bull. de la Soc. chim. de Paris (3) 21. 1046—49. Apoth.-Ztg. 1900. 523.
3) Chem. C.-Bl. 1900, II, 6.

Die Methode beruht auf der Einwirkung der concentrirten neutralen Lösung von Ammoniumsalzen auf neutrale Lösungen von Nitriten bei Siedehitze. Die Umsetzung erfolgt unter Entweichen von Stickstoff nach folgender Gleichung: $NH_4Cl + KNO_2 = N_2 + 2\,H_2O + KCl$. Man kann das Nitrit entweder aus dem entwickelten Stickstoff oder aus der zersetzten Menge des Ammoniumchlorids oder auch aus dem gebildeten Chlorid berechnen. Am empfehlenswerthesten ist es jedoch, den freien Stickstoff zu messen, wozu man sich des von Schloesing angegebenen Apparates zur Bestimmung der Nitrate bedienen kann.

Darstellung hochprocentiger Salpetersäure. D. R.-P. No. 106962 der Chemischen Fabrik Rhenania in Aachen. Die Erfindung betrifft die Darstellung hochprocentiger Salpetersäure ohne Verwendung hochconcentrirter 66grädiger Schwefelsäure zur Zersetzung der (Alkali-) Nitrate. Dies erfolgt in der Weise, dass die nach beendigter Salpetersäuredestillation von einer vorhergehenden Operation im Kessel verbleibende heisse Bisulfatschmelze mit wässriger Schwefelsäure in bestimmtem Verhältniss gemischt und durch weiteres Erhitzen in Polysulfat (zweckmässig von der Zusammensetzung $NaH_3(SO_4)_2$ übergeführt wird, welches dann seinerseits durch Einführen der entsprechenden Menge Salpeter wieder in Bisulfat verwandelt wird, wobei gleichmässig höchstconcentrirte Salpetersäure abdestillirt. Nach beendigter Salpetersäuredestillation und Ausschaltung der Salpetersäurecondensationsvorlagen erfolgt Wiederbildung von Polysulfat durch Einführen von Schwefelsäure in die rückständige heisse Bisulfatschmelze und so fort in ständigem Kreislauf. Das nach Maassgabe des zersetzten Salpeters erhaltene überschüssige Bisulfat wird entweder als solches abgezogen oder nach der Ueberführung in wasserfreies Polysulfat zu anderweitigen Fabrikationen als vortheilhafter Ersatz für hochconcentrirte 66grädige Schwefelsäure verwendet.

Neue Farbenreaction auf Nitrate; von Denigès[1]). Versetzt man 1 cc einer Nitratlösung mit 0,5 cc einer 5 %igen Antipyrinlösung, und fügt weiter 1,5 cc concentrirter Schwefelsäure hinzu, so entsteht eine carminrothe Färbung, die auf weiteren Zusatz von Schwefelsäure in gelb übergeht. Bei Gegenwart von Nitriten, welche die Reaction störend beeinflussen, kocht man die zu prüfende Flüssigkeit zunächst mit einigen Tropfen Schwefelsäure, lässt erkalten und verfährt dann wie angegeben. Sind Chlorate vorhanden, die mit den angegebenen Reagentien eine dunkelgelbe Färbung geben, so kocht man 1 cc der zu untersuchenden Flüssigkeit mit vier Tropfen Schwefelsäure und zwei Tropfen einer Natriumbisulfitlösung von 36—40° Bé., lässt erkalten und führt dann erst die angegebene Reaction auf Salpetersäure aus.

---

1) Bull. de la Soc. de Pharm. de Bordeaux, 1900.

Phosphor.

Ueber die Bestimmung des Phosphors in organischen Verbindungen; von Ch. Marie[1]). Die Oxydation der organischen Substanz zum Zweck der Bestimmung des in ihr enthaltenen Phosphors führt Verfasser in folgender Weise aus. Die zu analysirende Substanz wird zuerst in überschüssiger, conc. HNO_3 gelöst (15—20 cc auf 1 g), die Masse auf dem Wasserbade erhitzt und darauf so lange mit kleinen Mengen fein pulverisirten Permanganats versetzt, bis keine Entfärbung der Flüssigkeit mehr eintritt. Man lässt erkalten und setzt tropfenweise etwas 10 %ige Natrium- oder Kaliumnitritlösung hinzu, wodurch das Manganoxyd in Lösung geht und die Flüssigkeit entfärbt wird. Um die nitrosen Dämpfe und die überschüssige NHO_3 zu entfernen, erhitzt man die Flüssigkeit eine Zeit lang zum Sieden und setzt dann die annähernd berechnete Menge Molybdänlösung (etwa 4 cc auf 1 mg P) hinzu. Die weitere Ausführung der Analyse ist die übliche. — Um die Genauigkeit dieser Methode zu prüfen, hat Verfasser dieselbe mit dem gewöhnlichen Verfahren der Oxydation in geschlossenem Rohr verglichen und stets ausgezeichnete Resultate erhalten, selbst dann, wenn Verbindungen vorlagen, die äusserst schwierig zu oxydiren waren, z. B. 8 Stunden mit rauchender HNO_3 im Rohr auf 200° erhitzt werden mussten.

Darstellung von Phosphorsäureanhydrid. Um den Mängeln des bisherigen Verfahrens wonach man zur Darstellung von Phosphorsäureanhydrid gelben Phosphor in einem Behälter unter Luftzutritt verbrennt, abzuhelfen und eine erheblich grössere Ausbeute an Phosphorsäureanhydrid zu erzielen, verbrennt man nach vorliegendem Patent den Phosphor an einem Docht. Man lässt geschmolzenen Phosphor in einen Docht einfliessen oder drückt ihn in letzteren hinein, indem man eine, den alten Oellampen ähnliche Phosphorlampe benutzt. Dabei ist der Brenner so einzurichten, dass das entstandene Phosphorsäureanhydrid sofort von ihm abfällt. Damit sich dabei nicht infolge zu hoher Erwärmung rother Phosphor bildet, muss man den Brenner mittelst heissen Wassers oder auf andere Weise so kühlen, dass er unter der Bildungswärme des rothen Phosphors, aber über der Erstarrungswärme des geschmolzenen gelben Phosphors bleibt. D. R.-P. 110174. Th. Goldschmidt, Essen[2]).

Beim Titriren der Phosphorsäure hält Bek[3]) die Einstellung der Uranlösung gegen reines Natriumphosphat für lästig und empfiehlt die Anwendung der Verbindung $2\,UrO_2(C_2H_3O_2)_2NaC_2H_3O_2$, welche aus heissem Wasser umkrystallisirt werden muss, sich aber beim Trocknen bei 100° C. nicht verändert. Man löst 34,1066 g zu 1 L, dann entspricht

---

1) Compt. rend. 129. 766/767.
2) Chem.-Ztg. 1900, S. 269. 3) Ebenda Rep. 157.

1 cc = 0,005 g P_2O_5. Der Vorschlag ist schon früher gemacht, aber nicht beachtet worden, die Methode ist einfach und billig.

Zur Bestimmung der Phosphor- und Arsensäure gab Christensen[1]) auf dem internationalen Congress für angewandte Chemie in Paris eine rasche und bequeme Methode an. Sie beruht auf den Reactionen, welche diese beiden Säuren mit einem Gemisch aus Kaliumbromat und -jodid geben. Das frei gemachte Jod wird mittelst einer Natriumthiosulfatlösung titrirt. Die Reaction dauert bei gewöhnlicher Temperatur 1 Tag, bei einer Temperatur von 40—50° C ist sie in $^1/_2$ Stunde beendigt. Wenn es sich um die Bestimmung von Silberphosphat oder Ammoniummagnesiumphosphat handelt, so werden diese Verbindungen zuvor in einem geringen Ueberschuss von $^1/_{10}$-Normalschwefelsäure gelöst, danach mit Kaliumbromat und -jodid gemischt, endlich, wie angegeben, titrirt. Diese Methode giebt ausgezeichnete Resultate und verdient die Aufmerksamkeit der Chemiker.

Arsen.

Eine noch grössere Bedeutung werden die Arsenikcuren ohne Zweifel durch die Angabe von Armand Gautier[2]) erlangen, dass das *Arsen ein ebenso nothwendiger Nährstoff für den menschlichen Organismus ist, wie das Eisen.* Er fand, dass Arsen stets mit Jod zusammen in Algen und im Seegras anzutreffen ist, ferner, dass Gemüse, wie Kohl, Rüben, Kartoffeln u. s. w., die auf kalkigem Boden wachsen, dasselbe enthalten. Durch den Genuss dieser Nahrungsmittel gelangt dasselbe allerdings in geringen Mengen in den menschlichen Körper, wo es ebenso wie das Jod in der Schilddrüsensubstanz abgelagert wird. In 21 g derselben konnte Gautier 0,16 mg Arsen analytisch feststellen. Die Wirkung im Organismus ist dieselbe wie die des Phosphors, es bildet einen Theil der Zellsubstanz und übt auf die Zellen einen anregenden Reiz aus. Ist zu wenig Arsen im Körper vorhanden, so wird der normale Stoffwechsel geschädigt, es tritt eine Verlangsamung der Ernährungsvorgänge ein, welche wiederum zu einer Krankheit führen können, die unter dem Namen Myxödem (Erschlaffung aller Lebensfunctionen) bekannt ist.

Zur Bestimmung des Arsens. Eine vollständige Ausfällung der Arsensäure mittelst Magnesiamischung erhält man nach Austin[3]) auch ohne Alkoholzusatz zweckmässig in der Weise, dass das Gesammtvolumen 200 cc nicht übersteigt und die Magnesiamischung im Ueberschuss vorhanden ist. Ist Chlorammon in grösseren Mengen vorhanden, so hat der Niederschlag nicht die Zusammensetzung des reinen Magnesiumammonium-

1) Chem.-Ztg. 1900, 65. 2) Wiener Med. Blätter 1900, 11.
3) Ztschr. f. analyt. Chem. 1900, 297.

arseniats, da ein theilweiser Ersatz der Magnesia durch Ammoniak stattfindet.

Ueber Arsentrijodid; von R. Dupoux[1]). Unter dem Namen „Arsenum jodatum", welches nach längerer Vergessenheit zur Zeit wieder gegen Skrophulose und ähnliche Krankheiten empfohlen wird, kommen nach den Untersuchungen des Verfassers sehr verschiedene Präparate im Handel vor. Im allgemeinen lassen sich vier verschiedene Handelsproducte unterscheiden: No. 1 stellt ein krystallinisches Pulver vor, das unter dem Mikroskop hexagonale Blättchen aufweist. Verreibt man 1,0 g mit 100,0 g Wasser, so bleibt ein gelber Rückstand ungelöst. Derselbe erwies sich bei der Analyse als Antimonoxyjodid. Bekanntlich wird das Arsentrijodid durch Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff gereinigt. War das verwendete Arsen antimonhaltig, so wird auch das gebildete Antimontrijodid vom Schwefelkohlenstoff mitgelöst und krystallisirt dann mit dem Arsentrijodid aus. Während das letztere durch Wasser in Arsentrioxyd und Jodwasserstoffsäure übergeführt wird, entsteht aus Antimontrijodid und Wasser Antimonoxyjodid und Jodwasserstoffsäure: $2\,AsJ_3 + 3\,H_2O = As_2O_3 + 6\,HJ$. $SbJ_3 + H_2O = SbOJ + 2\,HJ$. Den durch Krystallisation aus Schwefelkohlenstoff gewonnenen Präparaten haftet meist ein unangenehmer Geruch nach Schwefelkohlenstoff an, der sich besonders beim Behandeln derselben mit Wasser bemerkbar macht. No. 2 bildet geschmolzene Massen oder Platten, welche beim Lösen in Wasser einen schwärzlichen Rückstand hinterlassen. Derselbe besteht aus einem Gemenge von Antimonoxyjodid und metallischem Arsen. Beim Erhitzen von Arsen mit Jod kann sich ein Theil des letzteren verflüchtigen und das Arsen bleibt dann im Ueberschuss. Das Antimon ist als eine Verunreinigung des verwendeten Arsens anzusehen. No. 3 ist in seinem Aeusseren No. 2 ähnlich, lässt aber beim Behandeln mit Wasser nur metallisches Arsen zurück und ist demnach aus antimonfreiem Arsen bereitet. No. 4 unterscheidet sich schon durch seine braune Farbe sehr wesentlich von den übrigen Präparaten. Es riecht nach Jod und hinterlässt, auf weisses Papier gelegt, braune Flecken; mit Wasser giebt es klare, aber braun gefärbte Lösungen. Derartige Präparate enthalten freies Jod. Der Gehalt an reinem Arsentrijodid lässt sich titrimetrisch mit n/10-Quecksilberchloridlösung, mit n/10-Silbernitratlösung oder mit n/10-Jodlösung an der Hand folgender Gleichungen leicht bestimmen: 1. $AsJ_3 + 6\,H_2O + 3\,HgCl_2 = 2\,As_2O_3 + 3\,(HgJ_2, 2\,HJ) + 6\,HCl$; 1 cc n/10-$HgCl_2$ = 0,0304 g AsJ_3. 2. $2\,AsJ_3 + 6\,AgNO_3 + 3\,H_2O = As_2O_3 + 6\,HNO_3 + AgJ$; 1 cc n/10-$AgNO_3$ = 0,0152 g AsJ_3. 3. $2\,AsJ_3 + 5\,H_2O + 4\,J = As_2O_5 + 10\,HJ$; 1 cc n/10-J = 0,0228 g AsJ_3. Der Verfasser ist damit beschäftigt, eine Methode zur Reindarstellung von Arsentrijodid auszuarbeiten.

---

1) Bull. de la Soc. de Pharm. de Bordeaux, 1900.

Antimon.

Ueber Antimonsäuren und Antimoniate; von A. E. Delacroix[1])

Untersuchungen über die Sulfo- und Selenioantimonite; von Isidor Pongét[2]).

Ueber die metallischen Sulfoantimonite; von Ponget[3]).

H. Pelabon[4]) untersuchte die *Einwirkung des Wasserstoffs auf Antimonsulfid.* Bei höheren Temperaturen als 360° wirkt Wasserstoff auf kryst. Antimonsulfid ein und giebt Schwefelwasserstoff und Antimon. Unter den gleichen Temperaturbedingungen greift Schwefelwasserstoff das Antimon an und bildet Trisulfid Sb_2S_3. Arbeitet man in zugeschmolzenen Röhren, so führen die beiden umgekehrten Reactionen das System aus 4 Körpern in einem chemischen Gleichgewichtszustand herbei.

Wismuth.

Beiträge zur *Bestimmung des Wismuths in organischen Wismuthpräparaten* lieferte G. Gaebler[5]). Verfasser hat die Methode des D. A.-B. IV (Veraschung) und die Oxalatmethode von Duijk nachgeprüft und hat gefunden, dass die letztere Methode zwar sehr genaue Resultate giebt, für Bismuthum subgallicum aber überflüssig erscheint, weil die Veraschung bei sorgfältiger Ausführung vollständig exacte Resultate liefert und sich durch Einfachheit auszeichnet. Das bei dem Duijk'schen Verfahren erhaltene Wismuthoxalat hat nicht, wie dieser angiebt, die Zusammensetzung $BiC_2O_4(OH)$ sondern enthält auf 4 Moleküle 1 Mol. Krystallwasser $4(BiC_2O_4OH) + H_2O$ es enthält demnach 73,1 % Bi_2O_3 während Duijk 72,06 % angiebt. Letztere Zahl beruht nach Gaebler ausserdem auf einem Rechenfehler und das von Duijk angenommene Oxalat BiC_2O_4OH müsste (Bi = 208,5) 74,16 % Bi_2O_3 enthalten. Bei der Anwendung der Oxalatmethode ist also die Zahl 73,1 zu Grunde zu legen. Im Airol kann das Wismuth durch Veraschung nicht bestimmt werden, hier liefert die Oxalatmethode ganz brauchbare, aber etwas zu niedrige Resultate, dagegen lässt sich das Orphol (β-Naphtholwismuth) durch Erhitzen mit Oxalsäure nicht in Oxalat überführen. Die Veraschung des Orphols, welche sehr langsam und vorsichtig ausgeführt werden muss, liefert gute Resultate. Das Orphol besitzt nach Gaebler die Zusammensetzung $C_{10}H_7OBi(OH)_2 + Bi_2O_3 + H_2O$ und enthält 80,3 % Bi_2O_3. Bei Bismuthum subsalicylicum giebt ebenfalls die Veraschung richtige Resultate, nicht aber die Oxalatmethode. Im Xeroform lässt sich das Wismuth weder durch Veraschung noch als Oxalat bestimmen ebensowenig wie im Crurin. (Ueber die Zusammensetzung des Crurins siehe unter „Heterocyklische Verbindungen“).

1) Bull. de la Soc. chim. de Paris (3) 21, 1049; Apoth.-Ztg. 1900, 581.
2) Annal. de Chim. et de Phys. (7) 18, 508; Apoth.-Ztg. 1900.
3) Compt. rend. 129, 103; Apoth.-Ztg. 1900.
4) Chem.-Ztg. 1900, S. 734. 5) Pharm. Ztg. 1900, 208 und 567.

Neue Methode zur volumetrischen Bestimmung des Wismuths; von G. Frerichs[1]). Dieselbe beruht auf einer quantitativ verlaufenden Umsetzung von frisch gefälltem Schwefelwismuth mit Silbernitrat zu Schwefelsilber und Wismuthnitrat. Die Umsetzung erfolgt schon in der Kälte in sehr kurzer Zeit. Man hat nur nöthig, das frisch gefällte Schwefelwismuth mit einer gemessenen Menge n/10-Silbernitratlösung und etwas Salpetersäure kurze Zeit kräftig durchzuschütteln, mit Wasser auf ein bestimmtes Volumen aufzufüllen und in einem aliquoten Theile der filtrirten Flüssigkeit den Ueberschuss an Silbernitrat mit n/10 - Rhodanammonlösung unter Anwendung von Eisenammonalaun als Indicator zurückzutitriren. Die Umsetzung zwischen Schwefelwismuth und Silbernitrat erfolgt nach folgender Gleichung: $Bi_2S_3 + 6\,AgNO_3 = 3Ag_2S + 2\,Bi(NO_3)_3$. Infolgedessen ist das Normalgewicht für Wismuth gleich dem dritten Theile des Atomgewichtes — $\frac{208}{3} = 69{,}3$ —, für Wismuthoxyd gleich dem sechsten Theile des Molekulargewichtes — $\frac{464}{6} = 77{,}3$ —, und entspricht 1 cc n/10-Silbernitratlösung also 0,00693 g Wismuth oder 0,00773 g Wismuthoxyd. Zur Ausführung der Bestimmung fällt man das Wismuth aus seiner sauren, von anderen Schwermetallen, welche aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff fällbar sind, befreiten Lösung durch Einleiten von Schwefelwasserstoff, filtrirt das Schwefelwismuth ab und wäscht es mit Wasser so lange aus, bis die ablaufende Flüssigkeit durch Silbernitratlösung nicht mehr verändert wird. Darauf bringt man das noch feuchte Schwefelwismuth mit dem Filter in einen Messcylinder von 100 cc, lässt aus einer Bürette n/10-Silbernitratlösung in genügender Menge hinzufliessen, setzt etwa 10 cc verdünnter Salpetersäure hinzu, füllt mit Wasser auf 100 cc auf und schüttelt kurze Zeit kräftig durch. Alsdann filtrirt man durch ein Faltenfilter oder Watte, misst vom Filtrat 50 cc ab, und titrirt mit n/10-Rhodanammonlösung unter Zusatz von Eisenammonalaun bis zum Eintritt der Rothfärbung. Die Anzahl der cc Rhodanlösung, welche hierzu nöthig ist, wird mit 2 multiplicirt und von der angewendeten Menge der Silbernitratlösung subtrahirt. Der Rest ergiebt durch Multiplication mit 0,00693 die Menge des Wismuths, mit 0,00773 die Menge des Wismuthoxyds.

Ueber elektrolytische Bestimmung von Wismuth. Mittelst Elektrolyse wird aus Wismuthverbindungen an der Kathode metallisches Wismuth unter gewissen Bedingungen quantitativ niedergeschlagen. Nach Balachowsky[2]) sind folgende Bedingungen erforderlich: 1. eine schwach saure Lösung; 2. Abwesenheit grösserer Mengen von Chlor, Brom, Jod; 3. ein schwacher elektrischer Strom (höchstens 0,60 Amp. ND_{100}); 4. mattpolirte Elektroden. Zum Versuche wurden 0,5 bis 0,8 g schwefelsaures oder salpetersaures

1) Apoth.-Ztg. 1900, 859. 2) Monit. Scientif. 1900, 636.

Salz in 5 bis 6 cc Salpetersäure gelöst, die Lösung mit 150 cc Wasser verdünnt und mit 3 bis 4 g Harnstoff (0,7 bis 1,0 g für 1 cc Salpetersäure) versetzt. Es wurde eine Temperatur von 60° C und eine Dichte des Stromes von 0,03 bis 0,04 ND_{100} (Maximum 0,060), gewählt. Denselben lässt man 6 bis 8 Stunden einwirken. Auf gleiche Weise bestimmte Verfasser auch Cadmium.

Die Meinungsverschiedenheit zwischen Vanino und Treubert einerseits und R. Schneider andererseits über die *Existenz des Wismuthoxyduls* BiO gab Letzterem Veranlassung zur Ausarbeitung eines einwandfreien Verfahrens der Darstellung des Oxyduls durch Reduction von frisch gefälltem Wismuthydroxyd mittelst einer alkalischen Lösung von gleichfalls frisch bereitetem Zinnchlorür. Das Wismuthoxydul resultirt nach der Gleichung $Bi_2O_3 + SnO = 2\,BiO + SnO_2$; es bildet ein schwarzes lockeres Pulver und wird durch mässiges Erhitzen in trocknem luftfreien Schwefelwasserstoffgas in Wismuthsulfür übergeführt: $BiO + H_2S = BiS + H_2O$ [1]).

Kohlenstoff.

Das *Kohlenoxyd* ist nach Untersuchungen von C. Binz [2]) stets im Tabakrauche in leicht nachweisbarer Menge vorhanden. Seine Menge ist verschieden, je nach der Schnelligkeit des Veraschens und nach der Menge der durchgesaugten Luft; sie schwankt zwischen 0,6 und 7 %. Eine acute Kohlenoxydvergiftung durch Tabakrauch erscheint ziemlich ausgeschlossen, wohl aber bleibt noch zu untersuchen, ob nicht die tägliche Aufnahme der kleinen Mengen Kohlenoxyd, die Jahre hindurch aus dem Tabakrauch in das Blut des Rauchers übergehen, eine chemische Schädigung herbeiführen kann.

Specielle Angaben über den Gehalt des Tabakrauches an Kohlenoxyd macht Fritz Wahl [3]). Verfasser untersuchte im Bonner pharmakologischen Institut Cigarren- und Pfeifen- resp. Tabaksrauch, indem er theils die Cigarren oder den Tabak mittelst eines Aspirators verbrannte, theils selbst rauchte und den Rauch in einen leeren Kolben bliess oder unter Vermeidung der Expirationsluft, mit den Backen eintrieb. Je nachdem es Tabak oder Cigarren waren und je nach der angewendeten Methode schwanken die Ergebnisse. Die Grenzwerthe für Kohlenoxyd waren bei Tabaksrauch 0,6—2,7 %, bei Cigarrenrauch 1,0—7,6 %. Verfasser meint, dass der Kohlenoxydgehalt des Tabaksrauches beim Rauchen unter gewöhnlichen Verhältnissen keine Schädlichkeit bilden könne; über dauernde Wirkung hält er weitere Versuche für nöthig.

Die flüssige Kohlensäure des Handels, auf deren mögliche Verunreinigung durch Wasser, Schmiermittel usw. schon Neumann-Wender aufmerksam gemacht hat enthält nach neueren Unter-

---

1) Journ. prakt. Chem. 60, 524. 2) Deutsche Aerzte-Ztg. 1900, 1.
3) Pflügers Arch. LXXVIII, S. 262; durch Dtsch. med. Wchschr. 1900, Seite 84.

suchungen von S. Thomas[1]) neben diesen rein mechanischen Verunreinigungen nicht selten auch atmosphärische Luft oder Kohlenoxyd. Verfasser fand in 5 verschiedenen Mustern 0,03 bis 0,17 % Wasser, 0,8 bis 5,7 % Luft (in 3 von den 5 Proben) und in 2 Proben je 3,4 bezw. 4 % Kohlenoxyd. Die Menge der nach vollkommenem Ausblasen der Cylinder verbleibenden Rückstände (Wasser und Eisenoxyd) schwankte zwischen 0 und 8,5 g pro Cylinder. Nur in einem Falle, der durch ein technisches Versehen erklärt wurde, betrug der Rückstand 520 g. Der Gang der Untersuchung war im Allgemeinen der folgende: Zunächst wurde qualitativ geprüft, ob das ausströmende Gas in Natronlauge nicht lösliche Gase enthielt, und wenn dieses der Fall, welcher Natur dieses Gas war. Dann wurde das Gas, jedesmal während einiger Stunden, durch Jod-Jodkaliumlösung geleitet, um auf Schwefligsäure zu prüfen, durch saure Bleiacetatlösung, um zu sehen, ob es Schwefelwasserstoff enthielt, und nach dem Verfahren von Grünhut durch concentrirte Schwefelsäure und durch saure und alkalische Kaliumpermanganatlösung, um organische Verunreinigungen aufzufinden. In keinem Falle wurden weder Schwefligsäure, noch Schwefelwasserstoff oder organische Verunreinigungen gefunden. Man ersieht aus des Verfassers Analysen, dass im Allgemeinen die Reinheit der flüssigen Kohlensäure des Handels eine recht gute ist. Der Wassergehalt des erst ausgeblasenen Gases ist ganz ohne Bedeutung. Von mehr Gewicht ist der Gehalt an fremden Gasen; in dieser Beziehung war das natürliche Gas das reinste, aber auch bei den anderen war der Totalgehalt nicht gross. Das Vorkommen von Kohlenoxyd in dem aus Magnesit bereiteten Gase scheint darauf hinzuweisen, dass die Kohlensäure nicht durch Aufschliessen mit Säure, sondern durch Erhitzung frei gemacht ist und dass das Kohlenoxyd durch reducirende Substanzen, welche dabei anwesend waren, entstanden ist. Dieses Vorkommen von Kohlenoxyd erscheint bei Verarbeituung grösserer Mengen flüssiger CO_2 in geschlossenen Räumen nicht unbedenklich und sollte vermieden werden.

Bor.

Ueber den Nachweis der Borsäure in Boraten; von H. Borntraeger[2]). Bekanntlich weist man die Borsäure in Boraten etc. mittelst Alkohol und concentrirter Schwefelsäure durch Flammenfärbung nach. Verf. fand, dass dieser Nachweis nicht der schärfste ist. Auf einem Platinblech erhitzt, färbt freie Borsäure die Flamme des Bunsen-Brenners direct grün; Borate indessen nicht. Dagegen färben Borate beim Erhitzen mit Flusssäure allein, oder mit Ammoniumnitrat und Salmiak (hellgrün), oder mit Schwefelsäure und Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure, Salzsäure und Salpetersäure die Bunsen-Flamme schön grün, und zwar tritt die Färbung sofort auf und nicht erst später, wie bei

1) Ztschr. f. angew. Chem. 1900, No. 16.
2) Ztschr. f. anal. Chem. 1900, XXXIX, S. 92.

Schwefelsäure und Alkohol, und weit intensiver. Im Wasserstoffapparat, oder mit Salz- oder Salpeter- oder Schwefelsäure allein erhitzt, färben die Borate die Flamme nicht grün.

b. Metalle und deren anorganische Verbindungen.

Natrium. Kalium.

Darstellung von Aetzalkalien. Als Ausgangsmaterial dient Calciumaluminat. Dieses wird mit einer concentrirten Lösung von Alkalicarbonat in einem mit Misch- und Heizvorrichtung (Dampf) versehenen Apparat behandelt, wodurch lösliches Alkalialuminat und unlösliches Calciumcarbonat entstehen. Die Alkalialuminatlaugen werden vom kohlensauren Kalk getrennt und mit Aetzkalk behandelt. Hierbei wird Calciumaluminat, das von Neuem für das Verfahren verwendet wird, ausgeschieden, und die zurückbleibende Aetzkalilauge wird concentrirt. Folgende Formeln veranschaulichen den Vorgang: I. $CaOAl_2O_3 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + Na_2OAl_2O_3$. II. $Na_2OAl_2O_3 + Ca(OH)_2 = 2NaOH + CaOAl_2O_3$. D. R.-P. 108835. D. Péniakoff, Selzaete, Belgien [1]).

Ueber den Nachweis von Natrium neben Kalium; von N. Schoorl [2]). Um in Kaliumsalzen das Natrium mittelst Uranylacetat genau und sicher nachzuweisen, schlägt Verf. folgenden Weg ein. Das betreffende Salz (meist handelt es sich um Verbindungen mit Salzsäure oder anderen flüchtigen Säuren, bei solchen mit Schwefelsäure muss diese vorher ausgeschieden werden) wird in einem Tropfen Wasser gelöst, mit Perchlorsäure im Ueberschuss versetzt und zur Trockne verdampft. Das Verfahren wird nöthigenfalls 1—2 mal wiederholt, bis alle Salzsäure vollständig entfernt ist. Der Rückstand (Kalium- und Natriumperchlorat) wird in einigen Tropfen Alkohol, welcher nur das Natriumperchlorat aufnimmt, gelöst, zur Trockne verdampft und mit Uranylacetat behandelt. Es erscheinen dann unter dem Mikroskope die typischen Tetraeder von Natriumuranylacetat. 1,5 mg Chlornatrium wurden in 150 mg Chlorkalium deutlich angezeigt.

Zur Bestimmung von Alkalicarbonaten in Gegenwart von Bicarbonaten kann man nach Cameron [3]) die Titration mit Kaliumbisulfat benutzen. Dieses wirkt als Säure auf Alkalicarbonate nach der Gleichung: $Na_2CO_3 + HKSO_4 = HNaCO_3 + NaKSO_4$, während es gegen Bicarbonat unwirksam ist. Die Titration geschieht mit Phenolphthaleïn als Indicator. Dieselbe Methode kann man zur Bestimmung von Salzen schwacher Säuren allgemein anwenden, wie von Silikaten, Boraten, Phosphaten. An sich sind die Bicarbonate völlig neutral und geben bei der Hydrolyse kein CO_3-Ion; man kann daher in ihrer Gegenwart Chloride mit Silbernitratlösung genau titriren, aber sie werden allmählich in wässeriger Lösung in die Carbonate verwandelt.

1) Chem. Ztg. 1900, S. 375. 2) Nederl. Tijdschr. voor Pharm. Chemie en Toxicol., April 1900. 3) Chem. Ztg. 1900, Rep. 192.

Ueber das Verhalten von Borax und Natriumbicarbonat gegen einander in Glycerinlösung. Gelegentlich der Ausführung eines Receptes beobachtete J. Dauphin[1]) beim Zusatz von Borax zu dem Gemisch von Natriumbicarbonat, Wasser und Glycerin eine Gasentwicklung. Er sucht dieses Phänomen zu erklären durch die besonderen Eigenschaften der Borsäure in Wasser und in Glycerin: In ersterem ist die Borsäure eine schwache Säure, welche auf Lackmus nicht einwirkt, in Glycerinlösung (von 30 % an) wird die Borsäure eine starke Säure, welche wie die Mineralsäuren auf die Indicatoren wirkt. In Gegenwart von Glycerin reagirt also der Borax auf das Bicarbonat und ruft die Entbindung von Kohlensäure hervor: $10\,NaHCO_3 + Na_2B_4O_7 = 4Na_3BO_3 + 10\,CO_2 + 5\,H_2O$.

Der Ursprung des Salpeters in den Höhlen; von Will. H. Hess[2]). Ueber den Ursprung der Salpeterlager in grossen Höhlen von Virginia, Kentucky und Indiana sind schon mehrfach Theorien aufgestellt worden. Die Annahme, dass die Salpeteranhäufungen von thierischen Rückständen stammen, ist unhaltbar, da solche nur um den Eingang der Höhlen angetroffen werden, die Lager der Mammuthhöhle aber 5 Meilen vom Eingang entfernt liegen. Die Höhlenluft ist trocken, der Boden hält keine organische Substanz. Dadurch, dass man jetzt weiss, dass Nitrate im Ackerboden durch Bacterien entstehen, liegt die Frage nahe, ob nicht in dieser Weise erzeugter Salpeter durch Oberflächenwasser durch die Höhlendecke filtrirt sein kann und sich nach der Verdunstung des Wassers ausgeschieden hat. Der Verf. hält dies für die Ursache der Entstehung und hat durch Analysen gezeigt, dass die Nitrate sich über die ganze Ausdehnung der Höhle erstrecken, ganz unabhängig vom Eingange.

Schädlichkeit des perchlorathaltigen Salpeters. Das im natürlichen Chilisalpeter enthaltene Kaliumperchlorat wirkt zweifellos schädlich auf die Pflanzen ein, event. tödtlich, wenn es in grösserer Menge vorhanden ist. Petermann[3]) hat jedoch durch zahlreiche Wachsthumsversuche an Korn nachgewiesen, dass ein Gehalt bis zu 1 % unbeachtet bleiben kann.

Nachweis von Natriumsulfit in Natriumthiosulfat. Um das Vorhandensein von Natriumsulfit in Natriumthiosulfat nachzuweisen, setzt man der Lösung des letzteren etwas Strontiumnitrat oder Strontiumchlorid zu und filtrirt. Bei Gegenwart von Natriumsulfit bildet sich das schwer lösliche Strontiumsulfit, welches im Filtrat zurückbleibt. Das Arzneibuch lässt auf Sulfit nicht prüfen. Soll das Präparat aber zu feineren photographischen Arbeiten Anwendung finden, so erscheint eine solche Prüfung geboten, denn im einfachen Fixirbade schadet Natriumsulfit zwar nicht, im Tonfixirbade dagegen ist die Anwesenheit desselben schädlich

---

1) Ann. Pharm. 1900. 6, 417.
2) Eng. and Mining. Journ. 1900, S. 653; durch. Chem. Rep. 1900, S. 187.
3) Chem. Ztg. 1900, S. 65.

und verhindert, wenn es in einer bestimmten (nicht grossen) Menge vorhanden ist, das Tonen vollständig [1]).

Natriumthiosulfat zur quantitativen Bestimmung von Metallen. Im Anschluss an seine Arbeiten über die Einwirkung von Natriumthiosulfat auf Quecksilber-, Eisen- und Wismuthsalze hat Fr. Faktor [2]) auch das Verhalten dieser Verbindung zu weiteren Metallsalzen untersucht und in einigen Fällen seine Anwendung zur quantitativen Bestimmung empfohlen. — *Kaliumdichromat* wird durch Natriumthiosulfat nach folgender Gleichung zersetzt: $3.K_2Cr_2O_7 + 3Na_2S_2O_3 = 2Cr_2O_3.CrO_3 + 3K_2SO_4 + 3Na_2SO_4$. Das ausgeschiedene Chromichromat geht beim Glühen in Chromoxyd über und kann als solches gewogen werden. Beim Fällen wurde beobachtet, dass nicht nur die Menge von Natriumthiosulfat, sondern auch die Dauer, wie lange die Flüssigkeit im Kochen gehalten wird, von Einfluss auf die Bildung und auch auf das Quantum des ausgeschiedenen Niederschlages ist. Je länger die Lösungen gekocht werden, desto mehr Chromichromat entsteht. Um mit dem Natriumthiosulfat alles Chrom als Chromichromat niederzufällen, muss die Kaliumdichromatlösung während des Kochens mit einem Ueberschuss von concentrirter Natriumthiosulfatlösung versetzt werden. Nach längerem Kochen setzt sich der braune Niederschlag zu Boden. Die Flüssigkeit ist klar und farblos, das Filtrat frei von Kaliumchromat. Das Gewicht des Chromoxyds entsprach bei den Versuchen des Verf. durchaus der Menge, die in der angewendeten Kaliumdichromatlösung enthalten war. Aehnliche Versuche, wie mit dem Kaliumdichromat, werden auch mit dem *Kaliumchromat* durchgeführt. Die Lösung von normalem Kaliumchromat ändert ihre Farbe nicht, auch wenn sie längere Zeit mit concentrirter Natriumthiosulfatlösung im Kochen erhalten wird. Hingegen bildet sich bei Gegenwart von Ammoniumchlorid nach kurzem Kochen ein brauner Niederschlag von Chromichromat, der sich schnell zu Boden setzt. Beim Filtriren des Niederschlages erhält man ein farbloses Filtrat, welches frei von Kaliumchromat ist. Die Einwirkung der angegebenen Verbindungen auf einander lässt sich etwa durch folgende Reactionsgleichung ausdrücken: $3K_2CrO_4 + 2Na_2S_2O_3 + 4NH_4Cl + 2OH_2 = Cr_2O_3.CrO_3 + 4KCl + K_2SO_4 + 2Na_2SO_3 + 4NH_4OH + S$. Dass die Abscheidung des Chroms quantitativ erfolgt, wurde durch einige Bestimmungen bestätigt. Weniger günstige Resultate hinsichtlich der Uebereinstimmung der theoretischen und der gefundenen Zahlen wurden jedoch bei *Chromoxydverbindungen* erzielt. Hier erfolgt die Umsetzung in folgender Weise: $Cr_2Cl_6 + 3Na_2S_2O_3 + 3H_2O = Cr_2(OH)_6 + 6NaCl + 3SO_2 + S_3$. Die erzielten Werthe blieben stets hinter den erwarteten zurück, so dass sich hier die Methode zur quantitativen Bestimmung nicht eignet. Anders ist es bei Blei- und Silbersalzen. Um *Bleiverbindungen* mit Natrium-

1) Phot. Rundschau 1900, 14, 201.
2) Ztschr. f. anal. Chem. 1900, 39, VI.

thiosulfat analysiren zu können, ist jedoch deren vorherige Ueberführung in Bleichlorid nöthig, die am geeignetsten durch Ammoniumchlorid bewirkt wird. Sobald zur warmen Bleisalzlösung Ammoniumchlorid zugesetzt ist, entsteht sofort ein weisser Niederschlag von Bleichlorid, der sich in der Flüssigkeit löst. Setzt man zu der heissen Bleichloridlösung dann eine heisse concentrirte Natriumthiosulfatlösung, so entsteht im Augenblicke ein schwerer, schwarzer Niederschlag, der Klumpen bildet. Das Filtrat ist rein, farblos und vollkommen frei von Bleisalzen. Die Reaction verläuft quantitativ nach der Gleichung: $PbCl_2 = Na_2S_2O_3 + H_2O = PbS + 2NaCl + H_2SO_4$. *Silbersalze* geben bei gewöhnlicher Temperatur mit Natriumthiosulfat einen weissen Niederschlag ($Ag_2S_2O_3$), der beim Erwärmen gelb, braun und endlich schwarz wird. Das schwarze Pulver setzt sich rasch zu Boden. Die Umsetzung erfolgt hier nach der Gleichung: $2AgNO_3 + Na_2S_2O_3 + H_2O = Ag_2S + 2NaNO_3 + H_2SO_4$ und lässt sich zur gewichtsanalytischen Bestimmung der Silbersalze sehr wohl verwerthen, während die Bemühungen des Verf., seine Methode auch auf Nickel und Kobaltsalze anzuwenden, erfolglos blieben.

Einwirkung von Natriumthiosulfat auf Wismuth- und Eisensalze. Wismuthsalze geben, mit Natriumthiosulfatlösung erwärmt, einen braunschwarzen Niederschlag von Wismuthsulfid Bi_2S_3. Wenn die Lösungen neutral reagiren, so scheidet sich alles Wismuth als Sulfid aus. Die Zersetzung beider Verbindungen kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden: $2Bi(NO_3)_3 + 3Na_2S_2O_3 + 3H_2O = Bi_2S_3 + 6NaNO_3 + 3SO_4H_2$. Das Sulfid ist nicht beständig; es oxydirt sich schnell. Ein anderes Verhalten hat Faktor[1]) bei den Eisenoxydsalzen gefunden. Versetzt man bei gewöhnlicher Temperatur ein neutrales Eisenoxydsalz mit Natriumthiosulfat, so entsteht die bekannte violette Farbenreaction, welche aber nach kurzer Zeit verschwindet. Dann ist die Flüssigkeit klar und hat eine gelbe oder braunrothe Farbe, welche von der Concentration abhängig ist. Während des langen Kochens ändert sich die Flüssigkeit nicht und behält auch ihre Farbe. Setzt man zu der Flüssigkeit in der Kälte Natriumthiosulfatlösung und etwas Ammoniak, so scheidet sich ein grünlichschwarzer Niederschlag aus, der bei anhaltendem Kochen schwarz und körnig ist und sich rasch zu Boden setzt. Nach dem Trocknen bildet er ein schwarzbraunes, stark magnetisches Pulver. Diese Verbindung ist Eisenoxydulhydrat. Die Eisenoxydulsalze werden durch Zusatz von Natriumthiosulfat auch in dem Falle nicht gefällt, wenn beide Verbindungen als warme Lösungen eine Zeit lang in der Siedehitze gehalten wurden. Bringt man dagegen ein Eisenoxydulsalz, welchem Salmiak und Ammoniak beigemengt ist, mit Natriumthiosulfatlösung zusammen, so tritt, wenn die Flüssigkeit erwärmt wird, die Ausscheidung des schwarzen Sulfids

1) Pharm. Post 1900, No. 20 u. 21.

ein. Der Niederschlag vermehrt sich, je länger gekocht wird. Die Zersetzung kann man durch folgende Gleichung ausdrücken: $FeCl + Na_2S_2O_3 + 2NH_4OH = FeS + 2NH_4Cl + Na_2SO_4 + H_2O$.

Natriumthiosulfat zur quantitativen Bestimmung von Quecksilbersalzen. An Stelle des Schwefelwasserstoffes lässt sich nach Fr. Faktor[1]) Natriumthiosulfat vielfach mit Vortheil anwenden. Eine warme Sublimatlösung z. B. fängt, wenn man sie mit demselben versetzt, langsam an sich zu trüben. Bald darauf entsteht ein schwarzer Niederschlag von Quecksilbersulfid. Die Zersetzung kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden: $HgCl_2 + Na_2S_2O_3 + OH_2 = HgS + NaCl + SO_4H_2$. In dem Filtrate befindet sich ausser der Schwefelsäure auch Tetrathionsäure. Diese Methode der Quecksilberfällung giebt ebenso sichere Resultate als die übliche Fällung mit H_2S und bietet noch den Vortheil, dass die Bestimmung schneller und geruchlos vor sich geht. Sehr günstige Resultate geben auch Quecksilberoxydulsalze bei Anwendung von Natriumthiosulfat. Sobald man eine Quecksilberoxydulsalzlösung mit dem Natriumthiosulfat versetzt, entsteht sofort ein schwarzer Niederschlag. Beim Erwärmen der Flüssigkeit scheidet sich das Quecksilber vollständig als Quecksilbersulfid aus.

J. T. Norton jr.[2]) hat die *Verwendung von Natriumthiosulfat zur maassanalytischen Bestimmung von Quecksilberchlorid* nachgeprüft und empfiehlt, um befriedigende Resultate zu erhalten, die Beobachtung folgender Anweisung: Die quecksilberchloridhaltige Lösung wird in einer Literflasche auf 100 cc verdünnt und auf 60° erwärmt. Alsdann führt man durch eine Bürette die $^1/_{10}$-Natriumthiosulfat-Normallösung zu, bis der Niederschlag sich bräunlich zu färben beginnt. Nun verdünnt man weiter mit kaltem Wasser, befördert das Koaguliren des Präcipitats durch einige Asbestfasern und bringt das Ganze rasch auf ein Filter. Nach sorgfältigem Auswaschen verdünnt man das Filtrat auf ein bestimmtes Volumen, fügt 3,0 Kaliumjodid zu und titrirt das überschüssige Thiosulfat mit Jod und Stärkelösung. Der Process soll in 15 Minuten beendet sein; ein Beifügen von Salzsäure ist überflüssig und könnte eine Fehlerquelle bilden. Mit salpetersaurem Quecksilber-Oxyd und -Oxydul gelangte Verf. jedoch nicht zu befriedigenden Ergebnissen.

Ueber die Verwendung von Natriumthiosulfat zur quantitativen Bestimmung von Quecksilberchlorid; von Utz[3]).

Nachweis des Kaliums durch Natriumkobaltidnitrit, sowie die Herstellung desselben. Die Ausfällung des Kaliums als Kaliumkobaltidnitrit mittelst des Natriumkobaltidnitrits erfolgt nach Biilmann[4]) noch in einer Lösung von 1 : 27568. Dieses Natriumsalz ist demnach ein äusserst empfindliches Kaliumreagens. Ammoniumsalze dürfen nicht in der Lösung sein, ebenso müssen

1) Pharm. Post 1900, No. 17. 2) Chem. C.-B. 1900, II, 6.
3) Apoth.-Ztg. 1900, S. 720. 4) Ztschr. f. analyt. Chem. 1900, 284.

freie Mineralsäuren, sowie kaustische Alkalien vor dem Zusatz des Reagens beseitigt werden, auch Phosphorsäure beeinträchtigt etwas die Schärfe desselben, dagegen sind kleine Mengen freier Essigsäure, sowie von Alkalicarbonaten, Magnesium und Calciumsalzen und vor Allem die Anwesenheit von Natrium selbst in ganz bedeutenden Mengen ohne jeden Einfluss auf die Schärfe der Reaction. Bedenkt man, wie schon die Anwesenheit von Natrium die spectroskopische Untersuchung des Kaliums beeinträchtigt, so muss man das Natriumkobaltidnitrit als ein ganz vorzügliches Kaliumreagens betrachten, abgesehen von seiner Billigkeit dem theuren Wasserstoffplatinchlorid gegenüber. Die Reaction führt man in der analytischen Praxis in der Weise aus, dass man $^1/_3$ bis $^1/_2$ g Natriumkobaltidnitrit in 2 bis 3 cc kaltem Wasser löst und diese Lösung dann der auf Kalium zu prüfenden Flüssigkeit kalt zusetzt. Das Reagens selbst ist in Lösung nicht haltbar, da es sich schnell zersetzt, man muss demnach zum jedesmaligen Gebrauch frische Lösung bereiten. Man stellt das Reagens in folgender Weise dar: 150 g Natriumnitrit werden in 150 cc warmen Wassers gelöst. Nach dem Abkühlen bis auf 40 bis 50°, wodurch sich Krystalle von Natriumnitrit wieder ausscheiden, werden 50 g krystallisirtes Kobaltnitrat und dann in einzelnen Theilen 50 cc 50 %ige. Essigsäure zugesetzt, die Mischung gut durchgeschüttelt und ein starker Luftstrom eine halbe Stunde lang hindurch geleitet. Es entsteht ein gelber Niederschlag, der aus Natrium- und Kaliumkobaltidnitrit besteht, da die angewandten Präparate, vor Allem das Natriumnitrit nicht frei von Kalium sind. Der Niederschlag wird vorsichtig abfiltrirt und dann in 50 cc Wasser aufgelöst. Die so erhaltene Lösung von Natriumkobaltidnitrit wird von dem Kaliumkobaltidnitrit abfiltrirt, mit der klaren Hauptlösung vereinigt und letztere mit 250 cc 96 %ig. Alkohol versetzt. Den entstandenen Niederschlag filtrirt man nun ab, wäscht ihn mit Alkohol und Aether aus und trocknet ihn an der Luft. Wenn das so hergestellte Natriumkobaltidnitrit auch nicht absolut rein ist, so ist es zum Nachweis des Kaliums jedoch hinlänglich rein.

Maassanalytische Bestimmung von Kalium; von R. H. Adie und T. B. Wood[1]). Die kaliumhaltige Lösung wird nach Möglichkeit von anderen Basen befreit, dann concentrirt, mit Essigsäure angesäuert und im Ueberschuss mit einer Lösung von Natriumkobaltnitrit versetzt. Man lässt 24 Stunden stehen, sammelt den entstandenen Niederschlag auf einem Gooch'schen Filter, wäscht denselben wiederholt mit 10 %iger Essigsäure und zuletzt mit Wasser aus. Hierauf bringt man das Asbestfilter sammt Niederschlag in ein Becherglas, kocht mit verdünnter Natronlauge, filtrirt und füllt mit Wasser auf 100 cc auf. 20 cc dieser Lösung säuert man mit verdünnter Schwefelsäure an und titrirt rasch mit Kaliumpermanganat. Man wiederholt dann die Titra-

1) Proceed. Chem. Soc. 1900.

tion in weiteren 20 cc der mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung. Die Endreaction wird leichter erkannt, wenn man die Kaliumpermanganatlösung im Ueberschuss anwendet und dann mit Jodkalium- und Natriumthiosulfatlösung zurücktitrirt. Der durch Natriumkobaltnitrit in der Kaliumsalzlösung hervorgerufene Niederschlag besitzt die Formel $K_2HCo(NO_2)_6$, aus welcher sich die Berechnung auf K_2O leicht ergiebt.

Phosphorwolframsäure als Reagens auf Kalium; von E. Wörner[1]). Zum Nachweis des Kaliums empfiehlt Verf. die Phosphorwolframsäure in 10 %iger Lösung, welche die gewöhnlichen Reagentien (Weinsäure, Platinchlorid) an Empfindlichkeit übertrifft und so deutliche Fällungen hervorruft, dass Zweifel nicht leicht aufkommen können. Aus sauren Lösungen fällt das phosphorwolframsaure Kalium grob krystallinisch aus, während in neutralen Lösungen eine überaus fein verteilte Fällung entsteht, die der Flüssigkeit ein milchiges Aussehen verleiht. 0,5 %ige Lösungen von Chlorkalium werden sofort milchig gefällt, in 0,25 %igen tritt die Fällung in 1—2 Minuten auf, in 0,1 %igen nach 1—2 Stunden, in noch verdünnteren Lösungen bei entsprechend längerem Stehen. In allen Fällen wird die Flüssigkeit milchig und undurchsichtig; gelindes Erwärmen befördert die Abscheidung des phosphorwolframsauren Kaliums. Weinsäure und Platinchlorid geben nur bei Gegenwart von Alkohol in 0,25 %igen Lösungen noch deutliche Fällungen, während sie bei 0,1 %igen so gut wie versagen. Baryum-, Strontium-, Calcium- und Magnesiumsalze werden durch Phosphorwolframsäure nicht gefällt, wohl aber Ammonsalze, die daher vorher sorgfältig zu entfernen sind. Liegt der Verdacht nahe, dass dem phosphorwolframsauren Kalium trotz aller Vorsicht phosphorwolframsaures Ammoniak beigemengt ist, so kann man den Niederschlag in Natronlauge lösen und durch Erwärmen das Ammoniak austreiben. Die mit Salzsäure angesäuerte Lösung wird erneut mit Phosphorwolframsäure versetzt und giebt dann sicher nur eine Kaliumfällung. Ein Alkoholzusatz verhindert in verdünnter Lösung die Fällung des Kaliums durch Phosphorwolframsäure.

Ein neues Verfahren zur Gehaltsbestimmung von Jodkalium; von Thos. S. Barrie[2]). Die Ermittelung des Gehaltes an Jodkalium durch Titriren mit Silbernitratlösung ist insofern ungenau, als hierbei auch Chlorkalium und Bromkalium, durch welche Jodkalium nicht selten verunreinigt ist, mitbestimmt werden. Von den verschiedenen Methoden, welche zur Bestimmung des Jodkaliums vorgeschlagen wurden, verdient nach Ansicht des Verfassers folgendes, von ihm aufgefundenes Verfahren, welches einfach ausführbar ist und sehr genaue Resultate liefert, den Vorzug. Man löst ungefähr 0,5 g Jodkalium in 20 cc Wasser, bringt die Lösung in einen mit eingeschliffenem Stopfen versehenen Scheidetrichter, setzt je 10 cc 5%ig. Kaliumdichromatlösung und 10 %ig.

1) Ber. d. D. Pharm. Ges. 1900, S. 4. 2) Pharm. Journ. 1900.

Schwefelsäure hinzu, lässt 3 bis 4 Minuten stehen, fügt weiter 60 cc Toluol hinzu und schüttelt kräftig um. Nach Trennung der Flüssigkeitsschichten lässt man die saure Schicht in einen zweiten Scheidetrichter abfliessen, wäscht das Toluol mit kleinen Mengen Wasser nach, bringt die Waschwässer mit der sauren Flüssigkeit in dem zweiten Scheidetrichter zusammen, schüttelt diese Lösung zur Entfernung etwa noch vorhandenen Jods mit Toluol und vereinigt letzteres nach der Trennung, falls es noch gefärbt erscheint, mit der im ersten Scheidetrichter befindlichen Jodlösung in Toluol, schüttelt dann das Jod mit 35 cc n/10-Natriumthiosulfatlösung aus, wäscht mit Wasser nach und titrirt mit n/10-Jodlösung, welche vorher genau gegen die Natriumthiosulfatlösung eingestellt ist, den Ueberschuss an Natriumthiosulfat zurück. Wenn 16,473 g Jodkalium 1000 cc Natriumthiosulfatlösung entsprechen, so lässt sich der Procentgehalt des untersuchten Präparats an reinem Jodkalium leicht berechnen.

Ueber ein neues Titrationsverfahren für Kaliumjodid; von E. Vincent[1]). Das vom Verfasser benutzte Verfahren beruht auf dem gleichen Princip, wie jenes von Berthet. Es besteht in der Einwirkung von Jodsäure auf das Jodid. Die Reaction verläuft in folgender Weise: $6JO_3H + 5KJ = 5JO_3K + 3J_2 + 3H_2O$. $^5/_6$ des frei gemachten Jods stammen also aus dem Jodid. Es genügt also, einen Ueberschuss von Jodsäure zu einer gewogenen Menge von Jodid hinzuzusetzen und das freigemachte J durch Hyposulfit zu titriren. Die Methode erfordert die Beobachtung folgender Vorsichtsmaassregeln: 1. Verwendung verdünnter Lösungen, um eine Abscheidung des Jods zu verhindern. — 2. Zufliessenlassen der Jodlösung zur Hyposulfitlösung. — 3. Zusatz von $KHCO_3$ zur Hyposulfitlösung. Dieser Zusatz hat den Zweck, zu verhindern, dass die überschüssige Jodsäure einen Theil des Hyposulfits oxydirt. Zur Ausführung einer derartigen Bestimmung löst man 1 g des zu untersuchenden Jodids und 2 g Jodsäure in je 1 Liter destillirten Wassers, mischt je 100 cc dieser beiden Lösungen und lässt diese jodhaltige Flüssigkeit aus einer Bürette in 5 oder 10 cc Hyposulfitlösung, die 24,8 g Hyposulfit und 2 g $KHCO_3$ pro Liter enthält, eintropfen, bis eine schwach gelbe Färbung entsteht.

Kalium und Natrium arsenicicum. Bei der Darstellung von Kalium- und Natriumarseniat durch Neutralisiren der entsprechenden Bicarbonate mit Arsensäure machte J. Lothian[2]) die interessante, in der pharmaceutischen Litteratur bisher nicht angegebene Beobachtung, dass in Lösung sich das arsensaure Salz der Formel K_2HAsO_4 befindet, welches aber sich beim Eindampfen dissociirt, so dass schliesslich Krystalle des beständigen KH_2AsO_4 erhalten werden, während die Mutterlauge alkalisch reagirt. Folgende Formel erläutert den Vorgang: $K_2HAsO_4 + H_2O = KH_2AsO_4$

---

1) Journ. de Pharm. et de Chim. (6) 10, 481—483.
2) Pharm. Journ. 1900, No. 1548.

+ KOH. Dieselben Verhältnisse sind bei der Darstellung des Natriumarseniats anzunehmen. Auch hier bildet sich wahrscheinlich erst Na_2HAsO_4, welches durch Dissociation in die Verbindung NaH_2AsO_4 übergeht, sich aber (im Gegensatz zum Kaliumsalz) beim Eindampfen wieder reassociirt, so dass schliesslich Krystalle von $Na_2HAsO_4 . 7H_2O$ oder $12H_2O$ gewonnen werden. Die angenommene Dissociation in wässeriger Lösung ist um so wahrscheinlicher, als Alkaloïdlösungen durch Zusatz von Natriumarseniat nach einiger Zeit (infolge der Abspaltung von NaOH) theilweise gefällt werden. Das freie Alkali bindet hierbei die Säure des Alkaloïds und macht so einen Theil der meist schwer löslichen Alkaloïde frei).

Darstellung von Kaliumbicarbonat. Versuche von M. Goldschmidt[1]) haben ergeben, dass das verhältnissmässig wenig gekannte Hydrat des Kaliumcarbonats ausserordentlich für die Darstellung von Kaliumbicarbonat geeignet ist. Man erhält das Hydrat, wenn man eine möglichst concentrirte Lösung von Kaliumcarbonat vorsichtig im (flachen) Kessel und unter fortwährendem Umrühren bei gelindem Feuer so lange abdampft, bis eine beinahe trocken erscheinende Masse entstanden ist, welche aus einer Menge kleiner, weicher Krystalle besteht. Man entfernt dann das Gefäss vom Feuer, rührt weiter bis zum vollständigen Erkalten, wobei die Masse vollständig trocken wird, und hat alsdann das Hydrat des Kaliumcarbonats $K_2CO_3 + H_2O$. Dasselbe nimmt die Kohlensäure schon reichlich bei gewöhnlicher Temperatur und bis zur völligen Umwandlung in Bicarbonat auf. Diese Aufnahme kann heftig gestaltet werden, wenn man das Salz oder die zur Aufnahme bestimmte Kohlensäure etwa anwärmt. Man erhält so, wenn man genügend reines Kalicarbonat verwendet hat, sofort und ohne alles Weitere ein als reines zweifach kohlensaures Kali zu verwendendes Präparat. Die Darstellung des Kaliumbicarbonats kann mit Hülfe des Kaliumcarbonathydrats auch mit stark oder schwach Kohlensäure haltenden Gasgemengen, wie Generator-, Ofen-, Quellgasen und dergl., sehr leicht bewirkt werden. Es ist also durch Herstellung von Kaliumcarbonat in der geschilderten Weise auch ein Mittel gegeben, aus schwach kohlensäurehaltigen Gasen in einfachster Weise ständig reine Kohlensäure zu gewinnen, zumal das gewonnene Bicarbonat in der Hitze auch in Lösung leicht Kohlensäure abgiebt und die Wiedergewinnung des Hydrats überaus einfach ist.

Ueber die Explosion des Kaliumchlorats; von Berthelot[2]). Das Kaliumchlorat ist nicht unter die explosiven Körper zu rechnen, da es unter dem Einfluss einer fortschreitenden Erhitzung nicht detonirt, obgleich es sich rasch und unter Temperatursteigerung, die unter gewissen Bedingungen bis zur Weissglut gehen kann, zersetzt. Lässt man das $KClO_4$ jedoch plötzlich

1) D. R.-P. No. 115988; d. Zeitschr. f. angew. Chem. 1900.
2) Compt. rend. 129. 926—929.

in ein Gefäss einfallen, welches zuvor auf eine den Zersetzungspunkt bedeutend übersteigende Temperatur erhitzt wurde, so wird das Salz unter gewöhnlichem Druck, auch in einem indifferenten Gas zur Explosion gebracht. Aehnliches hatte der Verfasser bereits vor Jahren bei der Pikrinsäure beobachtet. Die Explosion der letzteren wurde wesentlich erleichtert, wenn die Säure in einer Atmosphäre von Luft oder Sauerstoff erhitzt wurde. Die Explosion des $KClO_3$ wird ebenfalls begünstigt, wenn die Erhitzung des Salzes in einer Kohlenwasserstoffatmosphäre erfolgt. Der Sauerstoff des $KClO_3$ verbindet sich dann z. T. mit dem Kohlenstoff, z. T. mit dem Wasserstoff, wodurch eine neue Wärmeentwickelung hervorgerufen wird.

Eine *Verunreinigung von Kaliumsulfat* durch Ammoniumsulfat wurde von G. Schuftan[1]) constatirt.

Auch Annato[2]) und P. Soltsien[3]) machten auf diese Verunreinigung aufmerksam, welche bei Stickstoffbestimmungen nach Kjeldahl sehr leicht zu falschen Resultaten führen kann.

Ammonium.

Die Absorptionsspectra von Ammoniak untersuchten Hartley und Dobbie[4]), wobei sie zu der Ansicht kamen, dass die bei gewöhnlichem wässerigen Ammoniak auftretende Absorption an einer Verunreinigung liegt, welche nicht anorganischen Ursprungs ist, sondern wahrscheinlich von Pyridinbasen herrührt. Die Verf. haben thatsächlich gefunden, dass gewöhnliche starke Ammoniakflüssigkeit durch Pyridinbasen bis zu einem Gehalt von ungefähr 0,00014 % verunreinigt ist.

Calcium.

Eine Methode zur raschen Gewichtsbestimmung von Kalk beschrieb H. Hess[5]). Der Kalk wird in gewöhnlicher Weise als Oxalat gefällt und abgeschieden. Man glüht dann so weit, bis das Filter vollkommen verbrannt ist. Ist der Tiegel einigermaassen abgekühlt, so giebt man ungefähr so viel reines trocknes Ammoniumnitrat hinzu, als Kalk im Tiegel ist, und ungefär zwei Mal so viel chemisch reines Ammoniumsulfat. Nun bedenkt man den Platintiegel mit einem gut schliessenden Deckel und erhitzt vorsichtig von letzterem aus. Die Reaction ist beendet, sobald Ammoniaksalzdämpfe sich nicht mehr entwickeln. Starkes Glühen ist jedoch zu vermeiden. Der Kalk wird dann als Sulfat gewogen.

Einfache Mergeluntersuchung. Zur Ermittelung des Kalkgehaltes verfahre man folgendermaassen: 1,0 g Substanz wird mit

---

1) Ztschr. f. öff. Chem. 1900, S. 488.
2) Pharm. Ztg. 1900, No. 86. 3) ebenda No. 91.
4) Chem. Ztg. 1900, No. 16. 5) Chem.-Ztg., Repert. 1900, No. 30.

concentrirter Salzsäure übergossen und zur Trockne gebracht, der Rückstand mit reiner Salzsäure angefeuchtet, destillirtes Wasser hinzugesetzt und filtrirt. Das Filtrat wird mit etwas Salpetersäure erhitzt und Ammoniak hinzugesetzt, wodurch Eisen und Thonerde als Oxydhydrate gefällt und abfiltrirt werden. Das in Lösung befindliche Kalksalz wird mit Oxalsäurelösung (1:20) abgeschieden, getrocknet, vorsichtig geglüht und gewogen und man erhält so den Gehalt des Mergels an kohlensaurem Kalk.

Calcium peroxydatum, $CaO_2 + 4H_2O$ bildet ein gelbes krystallinisches Pulver, das in Wasser nur sehr wenig löslich ist. Die Lösung reagirt alkalisch und schmeckt etwas brennend adstringirend. Das Präparat muss in gut verschliessbaren Gefässen aufbewahrt werden, da es bei Zutritt von Feuchtigkeit verdirbt. Das Calciumperoxyd zerfällt bei Einwirkung von Wasser in Kalkhydrat und Sauerstoff und ist von Nencki und L. Zaleski wegen seines unschädlichen Verhaltens im Organismus, seiner Alkalinität und seiner antiseptischen Eigenschaften als therapeutisch sehr verwendbar bezeichnet worden. Das Calciumperoxyd bildet ein vortreffliches Ersatzmittel für Kalkmilch, wirkt aber überdies durch den im Darme in statu nascendi entwickelten Sauerstoff als kräftiges Antisepticum. Die tägliche Dosis des Calciumperoxydes, bei Sommerdiarrhöe, beträgt je nach dem Alter der Kinder 0,18 bis 0,6 g; sie wird am besten in Milch dargereicht. Es ist empfehlenswerth, das Präparat in Pergamentkapseln abgetheilt und in gut schliessenden Glasfläschchen zu dispensiren, um einer Zersetzung desselben vorzubeugen[1]).

Isländischen Kalkspat als Urmaass für die Maassanalyse empfiehlt Masson[2]) wegen seiner Reinheit, Haltbarkeit und leichten Wägbarkeit. Salzsäure kann man absolut exact einstellen, wenn man folgende Arbeitsweise genau innehält: Der Kalkspat wird in Stücke von 1 bis 3 g zerbrochen, mit verdünnter Säure abgespült, um alles Pulver und eckige Kanten zu beseitigen, mit destillirtem Wasser abgewaschen und bei 100° getrocknet. Man wägt nun ein oder mehrere Stücke Kalkspat genau ab, giebt sie in ein Becherglas von etwa 100 cc Fassungsraum, lässt in das gut zu bedeckende Glas genau 20 cc der einzustellenden Säure einfliessen, stellt das Glas 3 bis 4 Stunden ruhig zur Seite, spritzt nunmehr Deckglas und Wände ab und hält wiederum unter Bedeckung dasselbe im Kochen. Die neutrale Chlorcalciumlösung wird abgegossen, der verbliebene Theil der Kalkspatstücke abgespült, bei 110° C. getrocknet und zurückgewogen. Hat man genau 20 cc der Säure genommen, so geben die verbrauchten Gramm Kalkspat direct den Faktor auf Normalsäure an.

Ueber die Farbe des Calciumcarbids; von Henri Moissan[3]). Die braunrothe Farbe des käuflichen Calciumcarbids rührt nur von

1) Bericht von E. Merck über 1899.
2) Südd. Apoth.-Ztg. 1900, 282; vergl. d. Ber. S. 188.
3) Bull. de la Soc. chim. de Paris (3) 21. 921—22.

einer Verunreinigung her. Sobald das Calciumcarbid keine Spur Eisen enthält, ist es durchscheinend wie Lithiumcarbid oder Chlornatrium. Erhitzt man z. B. metallisches Calcium mit reinem, amorphen Kohlenstoff, wie er bei der plötzlichen Zersetzung von Acetylen entsteht, auf Dunkelrothgluth, so erhält man ein weisses Calciumcarbid, welches unter dem Mikroskop betrachtet, aus einem Haufwerk kleiner durchsichtiger Krystalle besteht. Das gleiche Produkt erhält man, wenn man vom Calciumhydrür, Calciumnitrid oder Calciumcarbidammoniakacetylen $C_2Ca.C_2H_2.NH_3$, ausgeht. Schmilzt man andererseits dieses reine Calciumcarbid mit einer Spur Eisenoxyd im electrischen Ofen, so erhält man ein Carbid, welches genau so aussieht, wie das Handelsprodukt.

Zur Untersuchung des Calciumcarbids giebt Setterberg[1]) folgende Methode. Man sättigt eine gesättigte Kochsalzlösung mit Acetylen, indem man Stückchen von Calciumcarbid darin auflöst. Dann wird ein gewöhnlicher Cylinder von ca. 1 L Inhalt mit dieser Lösung ganz gefüllt und umgekehrt in ein grösseres, die gleiche Lösung enthaltendes Gefäss gebracht. In den Cylinder werden schnell 2 g Carbid in gehärtetem, mehrfach gefaltetem Filtrirpapier eingeführt und die Cylinderöffnung mit einem durchbohrten Stopfen geschlossen, in dem ein gebogenes Glasrohr befestigt ist. Nach Beendigung der Gasentwickelung schliesst man das Rohr mit dem Finger und überführt den Cylinder in einen grösseren, der ebenfalls mit Acetylen gesättigte Kochsalzlösung enthält. Ablesung und Berechnung geschehen wie gewöhnlich. Auf die Probenahme ist grosse Sorgfalt zu verwenden.

Calciumcarbid will P. Wolff[2]) nach patentirtem Verfahren (D. R.-P. 105 631) ohne Anwendung des electrischen Stromes herstellen, indem er ein Gemisch von Kalk und Kohle mit Aluminiumpulver an einer Stelle durch eine Zündpille entzündet, worauf sich infolge der enormen Verbrennungswärme des Aluminiums die Verbrennung ohne weitere Wärmezufuhr von Aussen durch die ganze Masse fortsetzt. Das Aluminium verbindet sich mit dem Sauerstoff des Kalks und das Calcium mit dem Kohlenstoff zu Calciumcarbid. Um dieses Verfahren technisch auszunutzen, müsste das Aluminiumpulver zuvor eine sehr wesentliche Preisreduktion erfahren, was übrigens nur eine Frage der Zeit sein kann. Von Ch. de la Roche wird das Calciumcarbid empfohlen zur Reinigung von Oelen; das Carbid soll aus den Oelen Wasser, Säuren und schleimige Verunreinigungen entfernen. D.R.P. 105570.

Eine durch *Calciumcarbid* hervorgerufene gefährliche Verätzung der Augen gab Ambühl[3]) Veranlassung die Verwendung von Schutzbrillen beim Hantiren mit Calciumcarbid zu empfehlen.

---

1) Chem.-Ztg. 1900. Rep. 4.
2) Chem.-Ztg. 1900 440.

Magnesium.

Eine Methode zur *maassanalytischen Bestimmung von Magnesium* wurde von J. O. Handy [1]) aufgefunden. Zu der Lösung des Magnesiumsalzes fügt man $^1/_{10}$ Vol. starkes Ammoniak hinzu, kühlt auf 20 bis 25° C. ab und fällt mit einer gesättigten Natrium-Ammoniumphosphat-Lösung. Der erhaltene Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und im Luftbade bei 50—60° getrocknet. Man löst dann den Niederschlag in $n/_{10}$-Schwefelsäure im Ueberschuss und titrirt mit n/10-Natronlauge unter Zusatz von 2 Tropfen einer 0,1-proz. alkoholischen Lösung von Methylorange zurück. Die Methode soll sehr genaue Resultate liefern.

Ueber das wasserfreie Magnesiumcarbonat; von R. Engel [2]). Erhitzt man das neutrale Magnesiumammoniumcarbonat $CO_3Mg.CO_3(NH_4)_2.4H_2O$, am besten in einem trocknen Luftstrom, auf 130 bis 140°, so erhält man das neutrale wasserfreie Magnesiumcarbonat, welches die Krystallform des Doppelcarbonats bewahrt hat. Es ist sehr hygroscopisch und hydratisirt sich, der Luft ausgesetzt, sehr rasch wie Aetzkalk. Ein Mol. Magnesiumcarbonat fixirt etwas mehr wie $1^1/_2$ Mol. Wasser. Ein Liter Wasser löst ungefähr 2 g dieses Carbonats; die Lösung scheidet bald Krystalle des wasserhaltigen Carbonats aus. Von letzterem löst sich nur 1 g in 1 *l* Wasser, während das natürliche und das von Senarmont dargestellte Carbonat in Wasser unlöslich sind und sich an der Luft nicht hydratisiren. Suspendirt man das wasserfreie Carbonat in einer grösseren Menge Wasser, so geht es rasch in die Krystalle des $MgCO_3 + 3H_2O$ über. Das wasserfreie Carbonat absorbirt unter dem normalen Druck fast augenblicklich etwa das Hundertfache seines Volumens an Ammoniak, auf 2 Mol. etwas mehr als 1 Mol. NH_3. — Das von verschiedenen Forschern beschriebene Magnesiumammoniumsesquicarbonat $CO_3Mg.CO_3HNH_4.4H_2O$ existirt nach Ansicht des Verfassers nicht. Mischt man nämlich Lösungen des Ammoniumbicarbonats und Magnesiumbicarbonats, die beide mit CO_2 gesättigt sind, und lässt sie an der Luft stehen, so erhält man nur das neutrale Ammoniummagnesiumcarbonat $CO_3Mg.CO_3(NH_4)_2.4H_2O$.

Aluminium.

Neue Aluminiumapparate. Nach einem zum Patent angemeldeten Verfahren stellt die Firma Heraeus [3]) zu Hanau jetzt Apparate aus Aluminium in der Weise her, dass Aluminium mit Aluminium ohne Anwendung eines Löthmittels oder Löthwassers durch Schweissen verbunden wird, so dass sich die zusammengefügten Bleche wie ein Ganzes verhalten. Die so hergestellten

---

1) Journ. Americ. Chem. Soc. 22. 531.
2) Compt. rend. 129. 598—600.
3) Ztschr. f. angew. Chem. 1900, 744.

Apparate sind gegen Schlag, Stoss und Temperaturwechsel unempfindlich, Nähte sind an ihnen nicht wahrnehmbar. Da bei dieser Schweissung jedes andere Metall vermieden ist, galvanische Ströme also nicht eintreten können, wird das Aluminium bedeutende Anwendung in der electrotechnischen Industrie finden, zumal Leitungen ohne Schwierigkeit in unbeschränkter Länge hergestellt werden, indem diese Zusammenschweissungen in der Luft auf einer Leiter, an jeder beliebigen Stelle ohne Weiteres vorgenommen werden können. Auch in der chemischen Industrie werden die Aluminiumapparate jetzt mehr Anwendung finden, da auch hier dieselben sich durch die Abwesenheit anderer Metalle, sowie durch ihre Festigkeit von selbst empfehlen.

Das *Magnalium,* eine Legirung von Aluminium und Magnesium, wurde von Poleck[1]) in der Schlesischen Gesellschaft für vaterländische Cultur besprochen. Die neue Legirung scheint der Aluminium- und Magnesiumindustrie eine glänzende Zukunft in Aussicht zu stellen. Bekanntlich hat das Aluminium hinsichtlich seiner industriellen Verwerthung bisher den Erwartungen wenig entsprochen. Es besitzt nur eine geringe Festigkeit, lässt sich schwierig giessen und nimmt keine gute Politur an. Dasselbe gilt von seinen Legirungen, mit Ausnahme der Aluminiumbronze. Von grosser Tragweite ist daher die Wahrnehmung Mach's, dass bei Verwendung der reinen Metalle ein wechselnder Procentsatz von Magnesium, 6—8 % für Drahtzug, 12—20 % als Gussmaterial, 20—30 % für Lager, optische Instrumente usw., dem Aluminium die bisher schmerzlich vermissten Eigenschaften verleiht. Das reine Magnalium ist silberweiss, nimmt hohe Politur an, ist leichter als Aluminium und besitzt das gleiche chemische Verhalten wie letzteres. Die Legirung wird durch Zusammenschmelzen der beiden Metalle im Tiegel gewonnen. Die einzige Schwierigkeit liegt in dem zur Zeit noch hohen Preise des metallischen Magnesiums, 18 M. pro Kilogramm, der jedoch bei steigendem Verbrauch zweifellos sich bald wesentlich ermässigen wird.

Neuerdings bringt berichtet die Firma Warmbrunn, Quilitz und Co.; *Apparate aus Magnalium* in den Handel, wo z. B. Stative, Klemmen etc. welche sich durch Leichtigkeit, grosse Widerstandsfähigkeit und schönes Aussehen auszeichnen[2]).

Ueber eine neue Methode zur Bestimmung des Aluminiums; von Alfred Stock[3]). Lässt man eine Mischung von Kaliumjodid und -jodat auf die Lösung eines Alumiumsalzes einwirken, so fällt Aluminiumhydroxyd aus und Jod wird in Freiheit gesetzt. Die im Sinne folgender Gleichung verlaufende Reaction. $Al_2(SO_4)_3 + 5KJ + KJO_3 + 3H_2O = 2Al(OH)_3 + 3H_2SO_4 + 6J$ ist in der Kälte unvollständig, sie ist jedoch in einigen Minuten abgelaufen, wenn man das in Freiheit gesetzte Jod durch Hyposulfit entfernt, oder noch besser, wenn man zugleich die Fällung in der Wärme vor-

1) Chem.-Ztg. 1900, 670.
2) Ztschr. f. angew, Chem. 1900. 297.

nimmt In diesem Fall ist auch bei sehr verdünnten Lösungen die Fällung eine quantitative. Die Lösung, in der das Al bestimmt werden soll, darf weder alkalisch, noch stark sauer sein. Man setzt zu der Lösung einen Ueberschuss des Jodid-Jodatgemisches, bestehend aus gleichen Theilen einer 25 %igen Kaliumjodid- und einer kalt gesättigten, etwa 6 bis 7 %igen Kaliumjodatlösung, hinzu, entfernt nach 5 Minuten das freigemachte Jod durch überschüssige, 20 %ige Natriumhyposulfitlösung und erhitzt die Flüssigkeit ½ Stunde lang auf dem Wasserbade. Der Niederschlag von $Al(OH)_3$ setzt sich rasch ab und kann leicht abfiltrirt und ausgewaschen werden; er wird schliesslich zwei Stunden bei 110° getrocknet. Die Bestimmung wird durch die Gegenwart von Borsäure nicht beeinträchtigt, ist jedoch unausführbar, wenn gleichzeitig Weinsäure oder Oxalsäure zugegen ist. Bei Gegenwart von Phosphorsäure erhält man einen Niederschlag, dessen Zusammensetzung nach dem Glühen annähernd der Formel $2\,Al_2O_3 . P_2O_5$ entspricht. Sulfate wirken erst dann störend ein, wenn sie in bedeutender Menge vorhanden sind. — Man kann auch bei der Fällung des Al das Hyposulfit vollständig weglassen, wenn man, um die Abscheidung von Jod zu verhindern, ein Reagens verwendet, welches die doppelte Menge Jodid enthält, und eine Stunde lang erhitzt. In diesem Fall ist der Niederschlag sogar noch dichter und noch leichter auszuwaschen, doch empfiehlt es sich, in der Praxis das Hyposulfit anzuwenden, einerseits, um sicher zu sein, dass auch ein Ueberschuss des Jodid-Jodatgemisches genommen war, andererseits, um das Filtriren einer heissen Jodlösung zu vermeiden. — Verfasser hat beobachtet, dass das gleiche Reagens auch bei der quantitativen Bestimmung des Eisens ausgezeichnete Dienste leistet.

Eisen.

Eisen in organischen Substanzen nachzuweisen. Nach der Methode von F. Röhrmann und F. Steinitz[1]) muss die organische Substanz durch concentrirte Schwefel- und Salpetersäure unter Erhitzen zerstört werden, bis eine hellgelbe klare Flüssigkeit entsteht. Nach dem Erkalten scheidet sich ein farbloser Krystallbrei aus, der behufs Alkalisirung, nachdem er in wenig Wasser aufgenommen, entweder mit concentrirtem Ammoniak oder gasförnigem Ammoniak behandelt wird. Um das Eisen zu fällen, wird nun Chlorammonium und Schwefelammonium zugesetzt. Nach dem Absetzen wird filtrirt, der Filterinhalt durch Uebergiessen mit wenig Schwefelsäure gelöst und mit Wasser nachgewaschen. Das Filter verascht man in einer Platinschale und schliesst die geringen Spuren von Eisenoxyd mit einer kleinen Menge von Kaliumbisulfat auf. Die Hauptlösung wird durch Kochen vom Schwefelwasserstoff befreit und eingeengt. Die concentrirte Flüssigkeit bringt man ebenfalls in die Platinschale und löst darin die Schmelze

---

1) Pharm. Post. 1899. 722.

auf. Zur Reduction verwendet man eisenfreies Zink und titrirt mit Kaliumpermanganat. Behufs Bestimmung von Eisen im Harn muss derselbe, ungefähr 300 bis 400 cc, mit 25 bis 30 cc reiner rauchender Salpetersäure versetzt und auf ein kleines Volumen eingedampft werden. 20 bis 30 cc Schwefelsäure und einige Gramm salpetrigsaures Ammonium schliessen dann in ungefähr dreiviertel Stunde den Harn auf.

Ein Verfahren, geglühtes Eisenoxyd schnell in Salzsäure zu lösen empfiehlt H. Bornträger[1]). Dasselbe besteht darin dass man demselben eisenfreies Mangansuperoxyd zusetzt; es entsteht Chlor, und dasselbe löst das Eisenoxyd sehr leicht auf. Sonderbarer Weise löst Königswasser geglühtes Eisenoxyd nicht vollständig auf, ein Beweis, dass dasselbe den Namen Königswasser nicht verdient. Chlor ohne Salpetersäure, ebenso nascirender Wasserstoff, respective Brom und Jod wirken viel stärker. Man löst daher am besten das Oxyd in Salzsäure mit Hilfe von Chlor, Brom, Jod, Wasserstoffsuperoxyd oder nascirendem Wasserstoff.

Die Haltbarkeit von Eisenchloridlösungen in Alkohol, Methylalkohol, Essigäther und Aceton studirte Oechsner de Coninck[2]) unter besonderer Berücksichtigung des Einflusses, den ein Wassergehalt der gedachten Lösungsmittel auf das Eisenchlorid ausübt. Es setzte die einzelnen Lösungen dem Sonnenlichte aus und filtrirte sie dann wiederholt über Thierkohle, die mit dem Lösungsmittel getränkt war. Dabei zeigte sich, dass ein Wassergehalt von 5% in der alkoholischen Lösung des Fe_2Cl_6 soweit zersetzte, dass in dem farblosen Filtrat nur noch HCl, aber kein Eisen mehr nachgewiesen werden konnte. In methylalkoholischer, wasserfreier Lösung ging die Zersetzung in derselben Weise, aber schneller, vor sich. Eigenthümlich verhielt sich eine Essigätherlösung. Nach vierstündiger Belichtung und nur dreimaligem Filtriren über mit Essigäther imprägnirte Kohle liess das farblose Filtrat weder Eisen noch Chlor oder Salzsäure erkennen. Das gesammte Eisenchlorid war durch die Kohle der Lösung entzogen worden. Ganz gleich verhielt sich eine wasserfreie Acetonlösung.

Die Darstellung von Liquor Ferri oxydati dialysati bildete den Gegenstand einer kurzen Polemik zwischen W. Wobbe und Eugen Dieterich[3]). Ersterer hatte eine Vorschrift für den Liquor Ferri oxydati dialysati bekannt gegeben und in einer weiteren Veröffentlichung die Ansicht ausgesprochen, dass die wohl allgemein bekannte E. Dieterich'sche Vorschrift falsch oder doch ungenau sei. Er begründete dies damit, dass bei längerem Stehen das fertige Oxychlorid sehr leicht koagulirt und dass bei dem Dialysiren nach der Helfenberger Methode Eisen als Chlorid bezw. Oxychlorid verloren geht, der Eisengehalt des fertigen Liquors also den Angaben des Fabrikanten nicht entsprechen könne. Dem gegenüber betonte E. Dieterich dass die nach seiner Vorschrift gewonnene Oxychloridflüssigkeit allerdings Neigung zum

1) Ztschr. f. analyt. Chem. 1899, No. 12.
2) Bullet. commerc. 1900, No. 9. 3) Pharm. Ztg. 1900, No. 3 u. 7.

Gelatiniren zeigt. Bringt man dieselbe aber, selbst erst nach zwei Tagen, in den Dialysator, so verflüssigt sie sich von selbst und giebt einen tadellosen Liquor, zwar im durchfallenden Licht klar, im auffallenden dagegen lehmig. Da also das Dialysiren die Verflüssigung der gelatinirten Mischung bewirkt, so kann natürlich auch ein Gelatiniren im Dialysator nicht stattfinden. Ferner wies Verfasser darauf hin, dass ein etwaiger Eisenverlust nur auf unvollständige Oxychloridirung zurückgeführt werden könne. Ist die Oxychloridirung fast vollständig durchgeführt, so entsteht, entgegen der Behauptung Wobbe's, kein Eisenverlust.

Liquor Ferri oxychlorati und Liquor Ferri oxydati dailysati sind bekanntlich nicht identische Präparate. Eine ausführliche, kritische Studie von O. Linde[1]) bestätigt und erweitert die bisher in dieser Richtung gesammelten Erfahrungen und fasst den augenblicklichen Stand unserer Kenntniss in Bezug auf die genannten beiden Liquores dahin zusammen: Der Liquor Ferri oxychlorati des D.A.-B. hat zum Theil andere Eigenschaften, als der Liquor Ferri oxydati dialysati, und kann desshalb letzteren nicht ersetzen. Auch ohne Dialyse lässt sich ein Präparat von gleichen Eigenschaften wie Liqu. Ferri oxyd. dialys. erhalten, wenn man nach Vorschrift des D. A.-B. arbeitet, aber zum Auflösen des Eisenhydroxyds weniger Salzsäure verwendet, als das Arzneibuch vorschreibt, nämlich etwa halb so viel. Jedoch ist die Herstellung durch Dialyse einfacher und vortheilhafter. Sowohl im Liquor Ferri oxychlor. des D. A.-B., wie in dem dialysirten Präparat ist eine Verbindung $[x\,FeCl(OH) + y\,FeCl(OH)_2 + z\,Fe(OH_3)]$ vorhanden, wie sich auf Grund der analytischen Reactionen und der Theorien der elektrischen und hydrolytischen Dissociation schliessen lässt. Das Molekulargewicht derartiger Verbindungen ist ein sehr hohes (bis über 5000). Der officinelle Liqu. Ferri oxychlor. enthält ausser einer solchen Verbindung noch unverändertes Eisenchlorid. Zur Unterscheidung der beiden Präparate ist die Silberprobe des D. A.-B. unbrauchbar. Am besten eignet sich dazu die Reaction mit Rhodankalium unter Zusatz von Aether. Für die Aufnahme in das D. A.-B. empfiehlt sich ein Präparat, welches frei ist von unverändertem Eisenchlorid. Die Bezeichnung „Liquor Ferri oxychlorati" ist als passend für dasselbe beizubehalten. Die Prüfungsvorschriften sind weiter auszudehnen. Nothwendig ist die Aufnahme einer Methode zur Bestimmung des Eisens, wozu die jodometrische besonders geeignet erscheint. Wünschenswerth ist auch die Festsetzung einer Grenze für den Chlorgehalt des Präparates und die Aufnahme einer diesbezüglichen Prüfungsvorschrift.

Seltener vorkommende Verunreinigungen in officinellen Eisenpräparaten konnte Grützner[2]) feststellen. Auffallend hierbei ist, dass das spec. Gewicht der von zwei fabrikmässig hergestellten Eisenpräparaten mit dem vom D. A.-B. III geforderten genau über-

1) Apoth.-Ztg. 1900, No. 71.
2) Pharm.-Ztg. 1900. 481—482.

einstimmte, der Eisengehalt dagegen als beträchtlich geringer sich erwies. Eine Mahnung für den Defektar, das specifische Gewicht allein nicht für ausschlaggebend für den Gehalt an wirksamer Substanz zu betrachten. Die gewichtsanalytische Bestimmung eines *Liquor Ferri subacetici* ergab richtiges specifisches Gewicht, aber nur einen Eisengehalt von 1,43 % gegen 4,8 bis 5 % nach dem D. A.-B. III. Durch einen beträchtlichen Gehalt an Kalk und Magnesia war die Richtigkeit des specifischen Gewichts möglich geworden. Eine Erklärung für die Verunreinigung mit Kalk und Magnesia lässt sich darin finden, dass zur Fällung des Liquor Ferri sesquichlorati an Stelle des Ammoniaks magnesiumhaltiges Calciumcarbonat benutzt wurde, da Calciumchlorid sich leichter auswaschen lässt als Ammoniumchlorid. In einem *Liquor Ferri oxychlorati* der ebenfalls das richtige specifische Gewicht hatte, erwies sich der Eisengehalt statt 3,5 %, 2,18 %, das richtige specifische Gewicht wurde durch einen beträchtlichen Gehalt an Chlorammon bedingt. Durch den Gehalt an letzterem liess sich die beim Aufbewahren desselben im Keller eintretende Trübung erklären, da eine allmähliche Zersetzung des Eisensalzes unter Abscheidung von unlöslichen basischen Verbindungen und Eisenhydroxyd herbeigeführt worden war. Eine Prüfung auf Chlorammon, welche das D A.-B. III nicht vorschreibt, wäre demnach am Platze. Verfasser giebt dann noch eine interessante Verunreinigung eines *Liquor Ferri sesquichlorati mit Blei und Zink* an, und zwar liess sich die Anwesenheit der Metalle dadurch erklären, dass das zur Darstellung desselben benutzte Eisenchlorid in verbleiten Zinkblechgefässen aufbewahrt worden war. Eine Untersuchung des daselbst aufbewahrten Eisenchlorids ergab die Anwesenheit des Blei und Zinks in demselben. Verf. macht auf die grosse Empfindlichkeit von Blei dem Eisenchlorid und Jodkalium gegenüber aufmerksam. 2 mg Blei sind vermittelst derselben in 10 g Liquor Ferri sesquichlorati deutlich nachweisbar. Die Empfindlichkeit der Reaction ist demnach eine äusserst scharfe.

Zink.

Ueber die volumetrische Bestimmung des Zinks; von Pouget[1]. Die vom Verfasser zur Bestimmung des Zinks empfohlene Methode beruht auf demselben Princip, wie das von Rollet und Campredron bei der Bestimmung des Schwefels benutzte Verfahren. Die Zinklösung wird durch H_2S gefällt und das ZnS mit einem bekannten. im Ueberschuss befindlichen Volumen einer titrirten Jodlösung in Berührung gebracht, wodurch es nach folgender Gleichung $ZnS + 2J = ZnJ_2 + S$ zersetzt wird. Der Ueberschuss an Jod wird mit Thiosulfatlösung zurücktitrirt. Die Methode ist jedoch nur dann practisch ausführbar, wenn man es vermeidet, das Schwefelzink abzufiltriren und auszuwaschen. Man verfährt zweckmässig wie

1) Compt. rend. 129. 45—47.

folgt: Man fügt zuerst zur sauren Zinklösung pro 0,1 g Zn 20 cc einer 10 %igen Natriumacetatlösung, dann tropfenweise Ammoniak, bis zum Eintritt einer bleibenden Trübung und darauf einen Ueberschuss (100 cc pro 0,1 g Zn) gesättigten Schwefelwasserstoffwassers hinzu, verjagt durch $^3/_4$stündiges Kochen den Ueberschuss des H_2S, setzt nach dem Erkalten Jodlösung hinzu und titrirt nach einigen Minuten den Jodüberschuss mit Thiosulfat zurück.

Bestimmung des Zinks als Zinkammoniumphosphat oder Pyrophosphat. Dakin[1]) hat die von Tamm angegebene Methode, welche mit nicht unerheblichen Fehlerquellen verbunden war, in practischer Weise umgearbeitet; die von ihm abgeänderte Methode giebt absolut genaue Werthe. Die saure Zinklösung wird in einer Platinschaale durch Zusatz von Ammoniak beinahe, aber nicht vollständig neutralisirt, auf 150 cc verdünnt und auf dem Wasserbade, nicht auf einer heissen Platte oder Sandbade, da daselbst in Folge des schnellen Absetzens des Niederschlages leicht Stossen eintritt, erwärmt. Zu der warmen Lösung wird sodann soviel Ammoniumphosphatlösung, nicht Natriumphosphatlösung, was Tamm vorgeschlagen hatte, zugesetzt, dass das Gewicht des darin enthaltenen Salzes zehnmal so gross ist, als das des vermuthlich darin enthaltenen Zinks. Die Fällung muss in Platingefässen vorgenommen werden, weil die Alkaliphosphatlösung ätzend auf Glas einwirkt und somit zu Fehlerquellen Veranlassung geben kann. Der zuerst amorphe Niederschlag verwandelt sich schnell in einen feinen krystallinischen Niederschlag von Zinkammoniumphosphat. Die reichliche Anwesenheit von Ammoniumsalzen befördert den Uebergang schnell. Man erwärmt nun die Flüssigkeit eine Viertelstunde, länger ist nicht nothwendig, filtrirt durch einen Gooch'schen Tiegel, wäscht mit 1 %ig. Ammoniumphosphatlösung aus, bis der Niederschlag vollständig frei von Chloriden ist und wäscht mit Alkohol (nicht absolutem, da Ammoniumphosphat darin unlöslich ist) und kaltem Wasser aus. Der Niederschlag wird dann bei 100 bis 105° C. getrocknet und nun als Zinkammoniumphosphat ($ZnNH_4PO_4$) gewogen oder geglüht und als Zinkpyrophosphat ($Zn_2P_2O_7$) gewogen. Der Niederschlag wird dann in verdünnter Salpetersäure gelöst und der Tiegel sammt dem Filter nach dem Trocknen oder Glühen unter denselben Bedingungen wie zuvor gewogen. Beide Bestimmungsmethoden ergeben absolut genaue übereinstimmende Resultate.

Blei.

Die Prüfung des Minium lässt sich, wie K. Enz[2]) beobachtete, nach der Vorschrift des D. A.-B. IV nicht ausführen. Das Arzneibuch schreibt zu viel Oxalsäure vor, deren Ueberschuss

1) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1900, 273.
2) Südd. Apoth.-Ztg. 1900, No. 85.

das gebildete Bleinitrat z. Th. als Bleioxalat ausfällt. An Stelle der vorgeschriebenen 0,5 g Oxalsäure genügen zur Umsetzung von 2,5 g Mennige schon 0,28 g Oxalsäure. Will man jedoch die Menge von 0,5 g beibehalten, so müsste man jedenfalls die Salpetersäuremenge erhöhen, denn der nach D. A.-B. IV erhaltene Niederschlag von oxalsaurem Blei löst sich auf Zusatz von Salpetersäure beim Erwärmen.

Volumetrische Werthbestimmung von Mennige. Nach einer kritischen Besprechung verschiedener Methoden zur Miniumtitrirung empfiehlt J. F. Tocher[1]) das folgende Verfahren: Man behandelt 2,064 g Mennige mit 50 cc kalter Salpetersäure (1,05 spec. Gew.), wobei PbO sich zu $Pb(NO_3)_2$ löst, während PbO_2 ungelöst bleibt. Erhitzt man nun bis nahe zum Sieden und fügt 50 cc $^1/_5$-Normal-Oxalsäure zu, so geht auch das PbO_2 in Lösung. Man giebt nun etwas verdünnte Schwefelsäure zu und titrirt mit $^1/_5$-Normal-Permanganat bis zur bleibenden Rothfärbung. Die Anzahl Cubikcentimeter der verbrauchten Permanganatlösung abgezogen von 50 giebt dann direct den Procentgehalt der Mennige an Bleisuperoxyd an.

Ueber die Bildungsweise des Bleiperoxyds. Bekanntlich entsteht durch Erhitzen von Calciummetaplumbat im Strome reiner, kohlensäurefreier Luft eine eigenthümliche Verbindung, welche in Berührung mit Wasser Sauerstoff abspaltet. Diesen Körper — Bleiperoxyd — versuchte nun G. Kassner[2]) in bequemerer Weise und in grösserer Menge darzustellen. Thatsächlich eignete sich hierzu das krystallwasserhaltige Calciumorthoplumbat ($Ca_2PbO_4 . 4 H_2O$), welches beim Erhitzen in reiner Luft bis 260° C. mit Leichtigkeit dasselbe Präparat lieferte. Nach den Versuchen ist die Bildung dieser höheren Oxydationsstufe mit dem Charakter eines wahren Peroxyds im Wesentlichen kein auf Einwirkung freien Sauerstoffs in der Umgebung zurückzuführender Oxydationsvorgang, sondern die Entstehung dieses Körpers ist lediglich durch eine Umlagerung, bezw. eine innere Oxydation im Molekül selbst veranlasst. Die Bildung des Bleiperoxyds erfolgt selbst bei Ausschluss jeglichen Zutritts von Sauerstoff, also innerhalb indifferenter Gase und sogar im Vacuum. Bei der Darstellung der bleibperoxydhaltigen Präparate ist zu langes Erhitzen auch bei der Bildungstemperatur zu vermeiden, da hierdurch wieder eine Zersetzung anscheinend unter Fortführung indifferenten Sauerstoffs stattfindet. Es gelang jedoch bis jetzt noch nicht, diesen neuen Körper in reinem Zustande zu erhalten. Für die Entstehung des Perplumbats durch Umlagerung oder innere Oxydation ist der Wassergehalt des Ausgangsmaterials unerlässlich. Werden wasserfreie Plumbate in beschriebener Weise erhitzt, erhält man keinen Sauerstoff nach dem Eintragen in Wasser.

1) Pharm. Journ. 1900, No. 1552.
2) Arch. d. Pharm. 1900, 449.

Kupfer.

Zur Abscheidung des Kupfers aus seinen Lösungen benutzt Girard[1]) statt Schwefelwasserstoff eine Lösung von Natriumthiosulfat. Man setzt dieselbe im Ueberschuss zur Kupfersalzlösung und erhitzt auf 80° C., wodurch das Doppelsalz in Kupfersulfür und Schwefel zerlegt wird. Der Schwefel wird nach dem Abfiltriren durch Waschen mit Schwefelkohlenstoff beseitigt.

Fällung und Trennung des Kupfers in alkalischer Flüssigkeit durch Hydrazinsulfat oder Hydrazinchlorhydrat. P. Jannasch und K. Biedermann[2]) verwenden Hydrazinsulfat, um Kupfer aus alkalischer Lösung quantitativ zu fällen. Fügt man zu einer natron-alkalischen, ein Kupfersalz enthaltenden Flüssigkeit etwa 2 cc zum Sieden erhitzte 3 %ige Hydrazinsulfatlösung hinzu und rührt unter langsamem Erwärmen auf einer Asbestplatte oder dem Wasserbade um, so bildet sich sogleich unter Gasentwickelung Kupferoxydul, welches bei weiterem Zusatz von etwa 3 cc Hydrazinlöung zu metallischem Kupfer reducirt wird, indem dabei ein Farbenumschlag in braunroth stattfindet. Man lässt erkalten, verdünnt mit ausgekochtem Wasser, filtrirt durch ein dichtes Filter ab und wäscht so lange mit heissem Wasser, bis die abtropfende Flüssigkeit nicht mehr mit rothem Lackmuspapier reagiert. Das Filter wird getrocknet, eingeäschert, bis zur Gewichtsconstanz geglüht und als CuO gewogen. — Jannasch und Biedermann zeigen ferner, wie man nach obigem Verfahren die Trennung von Kupfer und Zink, von Kupfer und Arsen und von Kupfer und Zinn ausführen kann. Im letzteren Falle erwies sich die Anwendung von Hydrazinchlorhydrat praktischer als die von Sulfat. Auch empfiehlt es sich, die Fällung mit Hydrazinlösung in einer Berliner Porzellanschale vorzunehmen, da selbst Kaliglas weniger widerstandsfähig gegen alkalische Hydrazinlösung ist.

Neue mikrochemische Reactionen des Kupfers; von Pozzi-Escot[3]). Bei seinen Versuchen, krystallinisches Cuprojodid darzustellen, erhielt Verfasser, vom Cuprijodid CuJ_2 ausgehend, einige interessante, ammoniakhaltige Verbindungen. Zuerst das Jodid $CuJ_2 . 4NH_3 . H_2O$, kleine, blaue Tetraëder, die bei der Einwirkung von Ammonium- oder Natriumjodid auf eine ammoniakalische Kupferjodidlösung entstehen. Zweitens eine zersetzliche Verbindung, deren Zusammensetzung nicht mit Sicherheit angegeben werden kann, der aber wahrscheinlich die Formel $CuJ_4 . 4NH_3$ zukommt. Bei der Bildung dieser Substanz beobachtet man sehr schöne mikrochemische Reactionen: Versetzt man die Cuprijodidlösung mit etwas mehr NH_3, als zum Lösen des Kupfers erforderlich ist, erwärmt dann auf 40° und fügt Ammonium- oder Natriumjodid hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit augenblicklich gelbgrün und scheidet sehr schöne dunkelbraune, rhombische

1) Chem. Ztg. 1899, Rep. 371. 2) Ber. d. D. chem. Ges. 1900, S. 631. 3) Compt. rend. 130, 90—91.

Tafeln ab, die mit Prismen von gleicher Farbe und häufig auch mit orthorhombischen, orangegelben Tafeln untermischt sind. Diese Krystallbildung erinnert, unter dem Mikroskop betrachtet, lebhaft an die des Kaliumjodoplatinats, doch unterscheidet sie sich dadurch leicht von der letzteren, dass sich sowohl die Krystallform, als auch die Farbe rasch ändert. Nach 10 bis 40 Minuten findet man nur noch kurze, dicke, unregelmässige, hellgelbgrüne, kupferig glänzende Platten.

Die widersprechenden Angaben der Litteratur über die Zusammensetzung der aus Kupfersalzlösungen durch Alkalicarbonat gefällten *Kupfercarbonate* haben M. Gröger[1]) veranlasst, diese Reactionen eingehender zu studiren. Er fand, dass beim Fällen von Kupfersulfatlösungen mit normalem Natriumcarbonat der Niederschlag nur dann die constante Zusammensetzung $CuO:CO_2 = 2:1$ hat, wenn äquivalente Mengen angewendet werden. Nimmt man überschüssige Soda, so sind die Niederschläge ärmer an Kohlensäure, während sie bei Anwendung von überschüssigem Kupfervitriol ein basisches Kupfersulfat enthalten. In allen Fällen sind die Niederschläge kolloïdal und enthalten Natriumcarbonat absorbirt. Bei längerem Stehenbleiben mit der Mutterlauge werden sie krystallinisch und gehen in das malachitgrüne Carbonat $6CuO.3CO_2.4H_2O$ über; bei sehr grossem Ueberschuss von Natriumcarbonat entstehen blaue Krystalle von Natriumkupfercarbonat $Na_2CO_3.CuCO_3.3H_2O$. Aus Natriumbicarbonatlösung fällt Kupfersulfat ein kolloïdales Kupfercarbonat vom Molekularverhältniss $CuO:CO_2 = 8:5$, das beim Stehen mit der Mutterlauge in die schon erwähnten Krystalle von der Formel $6CuO.3CO_2.4H_2O$ übergeht.

Silber.

Die Zersetzung des salpetersauren Silbers soll bekanntlich in weissen Gläsern nicht stattfinden, wenn die Lösung mit reinem destillirten Wasser hergestellt wurde. Wyatt[2]) führt die Reduction und Zersetzung desselben auf die Alkalität des Glases, sowie auf die in der Luft enthaltenen Spuren Chlorid zurück. Die Silbersalzlösungen überziehen sich mit einer dünnen Chloridschicht, auf welche das Licht reducirend einwirken kann.

Quecksilber.

Die Reinigung des Quecksilbers von fremden Metallen durch Destillation, wie auch auf nassem Wege hat G. A. Hulett[3]) eingehender beschäftigt. Wie die Destillation von Zink- und Cadmiumamalgamen zeigte, sind die Angaben der Litteratur, dass mit dem Quecksilber fremde Metalle überdestilliren, unrichtig,

1) Ztschr. f. anorg. Chem. 1900, 127. 2) Südd. Apoth.-Ztg. 1900, 239.
3) Ztschr. physik. Chem. 1900, d. Ztschr. angew. Chem. 1900, 767.

sofern nur das Stossen und Spritzen vermieden wird. Dagegen werden etwaige trockene Metalloxyde von den Quecksilberdämpfen mit in die Vorlage übergeführt. Zur Reinigung des Quecksilbers auf nassem Wege schlägt Hulett vor, das Metall im Scheidetrichter mit einer verdünnten salpetersauren Lösung von Quecksilbernitrat zu schütteln. Zinkamalgam wurde auf diese Weise nach 20 Minuten langem Schütteln ganz frei von Zink erhalten.

A. N. Blomquist hat ein Verfahren zur *Herstellung von Quecksilberpräparaten* aufgefunden, welche das Metall in feinster Vertheilung enthalten (D. R.-P. 111232). Dasselbe beruht auf der Eigenschaft der Amalgame des Aluminiums und Magnesiums, sich in jedem beliebigen indifferenten Stoffe, sei derselbe pulverig, teigig oder flüssig, fein vertheilen zu lassen. Die Amalgame erhält man durch Erhitzen von Quecksilber mit Aluminium und Magnesium und wenig Kali- oder Natronhydrat (um Explosionen zu vermeiden). In den mittelst dieser Amalgame hergestellten Präparaten ist das Quecksilber nicht in Form von Kügelchen, sondern gewissermaassen amorph vorhanden; wenigstens sind unter dem Mikroskop selbst bei 200facher Vergrösserung keine Quecksilberkügelchen wahrnehmbar.

Eine Zusammenstellung der bisherigen Untersuchungen des *kolloïdalen Quecksilbers* sowie ein Referat einer Arbeit von O. Werler über die *Verwendung des kolloïdalen Quecksilbers in der Therapie* wurde in der Apotheker-Zeitung veröffentlicht [1]).

Zur Bestimmung des Quecksilbers hat C. A. Peters [2]) ein Verfahren ausgearbeitet, welches auf der Thatsache beruht, dass Lösungen von Mercurosalzen durch Oxalsäure, sowie neutrale und saure Oxalate der Alkalien gefällt werden, während in Mercurisalzlösungen durch diese Körper keine Niederschläge hervorgerufen werden. Die vom Verf. angegebene Methode ist sowohl eine volumetrische, bei der in dem mit Ammonoxalat ausgefällten Niederschlag die Oxalsäure titrimetrisch ermittelt wird, als auch eine gravimetrische, bei der das gefällte Mercurooxalat direct zur Wägung gebracht werden kann. Es hat sich aus den Versuchen ergeben, dass Mercuronitrat volumetrisch bestimmt werden kann, indem man das Quecksilber als Oxalat fällt und den Ueberschuss des Fällungsmittels mit Permanganat zurückmisst. Das gefällte Mercurooxalat kann auch gewichtsanalytisch bestimmt werden, indem man es über Schwefelsäure trocknet und direct zur Wägung bringt. In Lösungen, die 2—5 % verdünnte Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,15 enthalten, kann man Mercurosalze quantitativ als Oxalat von geringen Mengen Mercurisalz trennen. Wenn ungefähr 0,12 g Quecksilber als Nitrat in 100 cc Wasser vorhanden sind, so können hiervon 12 % als Mercurisalz vorhanden sein, ohne dass die Genauigkeit der Bestimmung leidet; sogar wenn die als Mercurisalz vorhandene Menge 20 % des Gesammtquecksilbers be-

1) Apoth.-Ztg. 1900, 117.
2) Chem. Repert. 1900, 28.

trägt, findet kaum eine merkliche Steigerung des Resultates statt. Wird die Mercurosalzmenge verdoppelt, so darf nur die Hälfte der sonst zulässigen Quantität vorhanden sein, ohne dass eine Beeinträchtigung des Resultates zu befürchten ist.

Die vermeintliche Isomerie des rothen und gelben Quecksilberoxyds. Cohen hatte zu beweisen gesucht, dass rothes und gelbes Quecksilberoxyd zwei wirkliche Isomere seien. W. Ostwald[1]) legt dagegen dar und stützt seine Behauptung experimentell, dass beide Präparate nur durch ihre Korngrösse verschieden seien. Sehr kleinen Krystallen kommt eine höhere Löslichkeit, wie den grösseren zu; die Erscheinung der Aufzehrung sehr kleiner Krystalle durch grössere, das allmähliche Grobkörnigwerden analytischer Niederschläge u. s. w. beobachten wir ja jeden Tag im Laboratorium. In der That ist das gelbe Oxyd viel löslicher als das rothe; doch konnte durch Zerreiben auch des rothen Präparates in einem Schüttelthermostaten eine ansteigende Löslichkeit beobachtet werden. Beide Körper sind also keineswegs isomer, sondern ein und dieselbe Verbindung, welche je nach der Korngrösse alle Löslichkeiten zwischen den beiden Grenzwerthen zeigen kann. Die Versuche beweisen zum ersten Mal den Einfluss der Oberflächenenergie auf das chemische Gleichgewicht.

Ueber die angebliche Flüchtigkeit des Kalomels bei 37° und seine Reduction durch thierische Gewebe; von M. Soave[2]). Nach G. Piccardi geben Kalomelpulver und Kalomelsalbe fast ebenso wie Quecksilbersalbe schon bei 37° Quecksilberdämpfe ab, welche leicht zu erkennen sind, wenn man die die genannten Substanzen enthaltenden Gefässe mit einer Glasplatte verschliesst, an deren unterer Fläche ein Tropfen Goldchloridlösung haftet. Nach einer halben Stunde soll das Gold schon reducirt sein. P. behauptet auch, dass schon nach der ersten oder zweiten Application einer Kalomelsalbe auf die Haut, Quecksilber im Harne erkennbar wird. Hieraus schliesst er, dass sich Kalomel bei der Temperatur des thierischen Organismus fast ebenso wie metallisches Quecksilber verflüchtigt, und dass es wahrscheinlich wegen dieser Reduction und Verflüchtigung durch die Haut absorbirt wird. Verf. hat nun Gelegenheit gehabt, Harne von Kranken, die den energischsten und verschiedentlichsten Quecksilberkuren unterworfen worden waren, auf Quecksilber zu untersuchen, nur in wenigen konnte eine Spur von Quecksilber nachgewiesen werden. Bei Controllversuchen konnte noch 1 mg Quecksilberchlorid im Harn erkannt werden; die Methode war also gut. Ferner stellte Soave Versuche an, um die von Piccardi behauptete Verflüchtigung des Quecksilbers aus Kalomel und Kalomelsalbe nachzuprüfen. Er konnte niemals eine Reduction des Goldchlorids feststellen. Eine Reduction und Verflüchtigung des Quecksilbers fand aber statt bei Anwesenheit von Muskelgewebe. Diese Reduction muss dem

1) Chem.-Ztg. 1900, Rep. No. 29. 2) Ann. di Farmacother. e Chim. biol. 1900, II, S. 325; durch Chem. Rep. 1900, S. 368.

Dampfe von metallischem Quecksilber zugeschrieben werden, da, wenn gleiche Versuche an Kalomel und Muskel enthaltender Salbe im Thermostaten bei 37° C. mit einem oben hängenden Goldblatte ausgeführt wurden, das Gold amalgamirt wurde. Ein gleiches reducirendes Verhalten zeigten die Magen- und Eingeweideschleimhäute, Leber, Lungen, Nieren, auch frisches Albumin und Blut, besonders definibrirtes Blut. Auch andere Quecksilberoxydulsalze (Jodür, Nitrat) wurden unter denselben Umständen reducirt. Bei Versuchen mit Quecksilberchlorid wurde keine Verflüchtigung von Quecksilber wahrgenommen. Da also Kalomel bei 37° C. keine Spur von Quekeilberdämpfen entwickelt, so lassen sich die von Piccardi gefundenen Ergebnisse nur dadurch erklären, dass in dem von ihm zu den Versuchen benutzten Kalomel metallisches Quecksilber vorhanden war, oder dass unreine Glasplatten das Goldchlorid reducirten.

Ueber das Mitreissen von Chlorsilber durch Mercurochloroamid; von F. Leteur[1]). Will man Silber in Gegenwart von Quecksilber nachweisen, so muss man, wie es die meisten Lehrbücher der qualitativen Analyse vorschreiben, das Gemisch der beiden Chloride mit wässeriger Ammoniakflüssigkeit behandeln. Hierbei soll sich das Quecksilberchlorür in Mercurochloramid $NHg_2H_2.Cl$ verwandeln und das Chlorsilber in Lösung geben. Dieses äusserst einfache Verfahren führt nur dann zum Ziel, wenn die letztere Verbindung in dem Gemisch in grösserer Menge vorhanden ist; es ist im umgekehrten Fall stets unbrauchbar, da in diesem Fall die complexe Mercuroverbindung immer AgCl zurückhält. Verfasser schlägt deshalb folgende Methode vor: Der nach der Behandlung der beiden Chloride mit wässerigem Ammoniak verbleibende Rückstand wird in der Hitze mit conc. HNO_3 digerirt, der eine für die Umwandlung des Mercurosoammoniumchlorids in Mercurichlorid ausreichende Menge Salzsäure zugesetzt ist. Bei Gegenwart von Silber bleibt ein weisser Rückstand zurück, der durch Ammoniakflüssigkeit nicht geschwärzt wird und in diesem Reagens völlig löslich ist. Besitzt der Rückstand diese Eigenschaften nicht, so muss man die Behandlung mit Salpeter-Salzsäure wiederholen.

Zur Werthbestimmung von Sublimatpastillen und -Verbandstoffen lässt sich nach E. Rupp[2]) eine Methode heranziehen, welche derselbe zur maassanalytischen Bestimmung des Quecksilberchlorids in gefärbten Lösungen ausgearbeitet hat. Man lässt beispielsweise 20 cc der Lösung mit einer Messerspitze Ferr. pulv. unterem öfterem Umschwenken eine Stunde lang stehen, filtrirt und weist im Filtrat die Abwesenheit von Quecksilber durch Schwefelwasserstoff nach. Dann werden 10 cc des Filtrates mit 5 cc verdünnter Schwefelsäure und einer Mangansulfatlösung (1:10) in eine Glasstöpselflasche gebracht und mit Permanganatlösung (1:100) bis zu bleibender Rothfärbung bezw. zur Trübung durch

1) Compt. rend. 130, 248—250. 2) Arch. d. Pharm. 1900, 4.

Mangansuperoxyd versetzt. Nachdem letztere durch etwas Weinsäure wieder entfernt ist, werden 1—2 g Jodkalium in der Flüssigkeir aufgelöst und nach einstündigem Stehen das ausgeschiedene Jod mit $^1/_{10}$ Thiosulfatlösung bestimmt. Durch den Mangansulfatzusatz wird die dem Eisenchlorür entstammende Chlorentwicklung vollkommen aufgehoben. In ungefärbten Sublimatlösungen kann die entsprechende Ferrochloridmenge auch direct oxydimetrisch bestimmt werden, indem man einen aliquoten Theil der filtrirten Eisenlösung rasch in die schwefelsaure Mangansulfatlösung bringt und mit Permanganat titrirt. 8,576 g $HgCl_2$ entsprechen 1 g $K_2Mn_2O_8$. Bei der Untersuchung von Sublimatpastillen wird zweckmässig in der Weise verfahren, dass man eine Pastille zu 1 g $HgCl_2$ in Wasser zu 50 cc (bezw. 0,5 g $HgCl_2$ zu 25 cc) löst, 25 cc der Lösung eine Stunde lang mit Eisenpulver behandelt, 20 cc davon abfiltrirt und wie oben angegeben mit $^1/_{10}$ Thioosulfat titrirt.

Hydrargyrum jodatum flavum. Während das Ergänzungsbuch zum D. A-B. das Quecksilberjodür durch Zusammenreiben von Jod und Quecksilber darstellen lässt, ist dieses Präparat nach der U. St.-Pharmakopöe durch Umsetzung zwischen Quecksilberoxydulsalzlösung und Kaliumjodidlösung zu bereiten, wobei ein Jodür von schön gelber Farbe erhalten wird. F. B. Power[1]) hat verschiedene Darstellungsmethoden nachgeprüft und die erhaltenen Producte eingehend untersucht; er fand dabei, wie er auf der British Pharmaceutical Conference berichtete, dass das präcipitirte Quecksilberjodür eine gleichmässigere Zusammensetzung und eine bei richtiger Aufbewahrung grössere Beständigkeit besitzt als das durch Zusammenreiben dargestellte. — Die quantitative Bestimmung führte er wie folgt aus: Ungefähr 0,5 bis 0,8 g Hg_2J_2 wurden in einem Kölbchen mit 5 g granulirtem Zink und 10 g 36 %iger Essigsäure auf dem Wasserbade etwa 20 Minuten erhitzt, bis alles Jodür gelöst, dann der Kölbcheninhalt in ein Becherglas gespült, mit 1 cc Salpetersäure und einem geringen Ueberschuss Silbernitrat versetzt und nun einige Minuten lang gekocht; das ausgeschiedene Jodsilber wurde gewaschen, getrocknet, geglüht, gewogen und auf Jod bezw. Quecksilberjodür berechnet.

Neue Darstellung von Quecksilberjodid und -jodür. Nach Versuchen von F. Bodroux[2]) entsteht Quecksilberjodid in schönen Krystallen, wenn man Methyljodid und überschüssige, wässerige Quecksilberacetatlösung auf einander einwirken lässt; das Jodid scheidet sich bei gewöhnlicher Temperatur langsam ab. Weniger gut reagiren Quecksilberchlorid, -nitrat und -sulfat mit Aethyljodid, und in alkoholischer Lösung erfolgt überhaupt keine Ausscheidung. Quecksilberjodür konnte Verf. durch gegenseitige Reaction von Quecksilberoxydulnitrat und Methyl- oder Aethyljodid erhalten.

1) Pharm. Journ. 65, 86. 2) Chem.-Ztg. 1900, 580.

Umwandlung von rothem in gelbes Quecksilberjodid in verschiedenen Lösungsmitteln. Schon früher haben Kastle und Kemper[1]) beobachtet, dass rothes Quecksilberjodid durch Krystallisation aus Amylalkohol und hochsiedenden Kohlenwasserstoffen in die gelbe Modification übergeht. Sie haben nunmehr rothes Quecksiberjodid in 24 verschiedenen Substanzen, deren Siedepunkte zwischen 39° und 249° lagen, gelöst und stets gelbe Lösungen erhalten, aus denen zunächst stets gelbes Quecksilberjodid auskrystallisirte, das aber je nach den Bedingungen mehr oder weniger schnell in die rothe Modification überzugehen vermochte. Auch der Dampf des rothen Jodids ist, wie Gernez[2]) durch Verdampfen desselben im Vacuum nachgewiesen hat, stets gelb und verdichtet sich zu gelben orthorhombischen Krystallen, die jedoch nach vollständigem Abkühlen oberflächlich roth werden können. Verfasser schliessen daher ganz allgemein, dass sowohl Dampf als Lösung des rothen Quecksilberjodids ausschliesslich die gelbe Modification enthalten, welche auch beim Abkühlen zunächst in Krystallen sichtbar wird, je nach der Anregung aber mehr oder weniger zur Umwandlung in rothes Jodid fähig ist.

Ueber die Constitution des Quecksilberpräcipitates. Gegen eine von K. A. Hofmann und E. Marburg[3]) veröffentlichte Abhandlung, nach welcher schmelzbares und unschmelzbares Präcipitat nicht als Doppelverbindungen der Formel $Hg_2NCl.NH_4Cl$ bezw. $Hg_2NCl, 3NH_4Cl$ betrachtet werden sollen, sondern für dieselben die älteren Formeln H_2NHgCl beziehungsweise $HgCl_2N_2H_6$ zu behalten wären, welche den Typen NH_2HgX und $HgX_2N_2H_6$ entsprechen, vertheidigt L. Pesci[4]) auf Grund eigener Versuche seine alte Meinung, dass nur ein Typus für Stickstoffquecksilberverbindungen existire, dem die Formel Hg_2NX zukommt, und welcher vom Hydroxyd sich ableitet, dass allerdings diese Verbindungen mit grosser Leichtigkeit mit Ammoniumsalzen sich verbinden, um Doppelsalze zu bilden.

Cadmium.

Ueber kolloïdales Cadmium; von G. Bredig[5]). Eine kolloidale Cadmiumlösung erhält man, wenn zwischen zwei unter luftfreiem Wasser befindlichen Cadmiumstäben ein Lichtbogen von 5—10 Amp. und 30—40 Volt übergeht. Die erhaltene Lösung ist tiefbraun, oxydirt sich beim Stehen an der Luft innerhalb weniger Stunden, hält sich jedoch sehr lange bei Luftabschluss, besonders nach Zusatz von etwas Gelatine; durch Elektrolyse wird das Cadmium koagulirt; verdünnte Salpetersäure und schweflige Säure

---

1) Amer. Chem. Journ. 22. 473; d. Ztschr. f. angew. Chem.
2) Compt. rend. 128, 15, 16. 3) Vergl. dies. Ber. 1899, 254.
4) Gazz. chim. Ital. 1900, 130; Chem.-Ztg., Rep. 16.
5) Ztschr. f. physik. Chem. 1900, 32, S. 127; durch Ztschr. f. angew. Chem. 1900, S. 243.

lösen sofort, Salz- und Schwefelsäure auf Zusatz einiger Tropfen Wasserstoffsuperoxyd.

Gold. Platin.

Ueber Auro-Natrium chloratum. Durch den erheblichen Preisunterschied, der bezüglich Chlorgoldnatrium auf den Listen der Fabrikanten und Grosshändler zu beobachten ist, stutzig gemacht, untersuchte Lymon F. Kebler[1]) den Inhalt einer Anzahl Röhrchen mit Goldsalz verschiedener Herkunft und fand, dass in 4 von 5 Röhrchen eine geringere Menge Goldsalz eingeschmolzen war, als auf dem Etikett vermerkt stand, und weiterhin, dass bei ebenfalls 4 Mustern der Gehalt an metallischem Gold nur 23,5 bis 28,3 statt 30 % betrug, wie solcher sowohl von der U. St.-Pharmakopöe als auch vom D. A-B. III gefordert wurde. Den Goldgehalt bestimmte Kebler, indem er den Inhalt eines Röhrchens in 100 cc reiner einprocentiger Schwefelsäure löste, die Lösung mit 2 g reiner Oxalsäure 2 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzte und das abgeschiedene, metallische Gold auswusch, trocknete, glühte und wog.

c. Organische Chemie.

1. *Methanderivate.*

a. Kohlenwasserstoffe und zugehörige Verbindungen.

Bezüglich der Erdölbildung stellte Krämer[2]) eine neue Theorie auf, wonach sich das Erdwachs aus den kleinen Oeltröpfchen, welche in den Zellen der Diatomeen sich befinden und die nach Strassburger ein Assimilationsproduct des Chlorophylls sind, gebildet habe, somit also pflanzlichen Ursprungs sei. Aus diesem Diatomeenwachs (Erdwachs) soll durch grösseren oder geringeren Druck das Erdöl entstanden sein. Die verschiedene Zusammensetzung bezüglich seines Paraffingehaltes erklärt Verfasser ebenfalls durch die verschiedenen Druckverhältnisse. Das Auftreten der gewaltigen Mengen von Erdöl an den verschiedensten Stellen des Erdballs würde demnach mit der ungeheuren Verbreitung sowie der raschen Fortentwicklung dieser mikroskopisch kleinen Gebilde, welche höchstwahrscheinlich der Alpenflora angehören, zusammenfallen.

Zur Bildung des Erdöles. C. Engler[3]) besprach die von Krämer und Spilker aufgestellte Theorie der Bildung des Erdöles aus Diatomeen. Er betont, dass er schon wiederholt zugegeben habe, dass sich unter besonderen Verhältnissen auch

1) Amer. Journ. Pharm. 72, 325. 2) d. Südd. Apoth.-Ztg. 1900, 99.
3) Ber. d. D. chem. Ges. 1900, S. 7.

aus pflanzlicher Substanz, speciell aus Pflanzenfetten Petroleum gebildet haben könne, und auch das fette Oel der Diatomeen könne da oder dort das Rohmaterial für Petroleum abgegeben haben. Sehr unwahrscheinlich sei es jedoch, dass unsere grossen Petroleumlager den Diatomeen ihren Ursprung verdankten. Engler kommt zu dem Schlusse, dass es selbstverständlich nicht ausgeschlossen sei, dass in einzelnen Fällen Diatomeenfett das Ausgangsmaterial bei der Bildung des Petroleums abgegeben hat, aber eher noch, dass dabei andere Fettstoffe gemischt mit mehr oder weniger Diatomeenfett zu Grunde gelegen haben. Darin könne aber keineswegs ein Wiederaufleben der geologisch unhaltbaren, älteren Theorie einer Bildung des Petroleums aus Pflanzenresten in gewöhnlichem Sinne, d. h. aus pflanzlicher Zellsubstanz erblickt werden. Vielmehr müsse auch die Erdölbildung aus Diatomeenfett einfach der von Engler aus chemischen Gesichtspunkten und experimentell begründeten Theorie eingereiht werden, wonach das Petroleum auf längst abgestorbene, vorwiegend marine Lebewesen zurückzuführen ist, deren stickstoffhaltige (ev. auch Kohlenhydrat-) Substanz nach dem Absterben derselben sich rasch zersetzte, während die Fettsubstanz als beständigerer Stoff sich in der Hauptsache erhielt, d. h. mit der Zeit durch Druck und Wärme oder auch durch Druck allein in Petroleum überging. Jedwede Fettsubstanz, mag sie von thierischen oder pflanzlichen Lebewesen herrühren und mag sie Fett, Wachs, Leichenwachs oder Bitumen heissen, ist des Ueberganges in Petroleum fähig. Die weitere Erforschung des Bildungsprocesses des Erdöles, die Zurückführung auf verschiedene Lebewesen, geologische Epochen u. s. w. ist jetzt vor allem wieder die Aufgabe der Geologie.

Zur Bestimmung des Schwefels im Petroleum. Siegfried Friedländer[1]) beschrieb das Verfahren Ohlmüller's und verglich dasselbe mit anderen bisher gebräuchlichen Methoden. Nach demselben wird ein russloses und daher vollständiges Verbrennen des zu prüfenden Petroleums erreicht und eine nur geringe Versuchsdauer beansprucht. Bei dem Ohlmüller'schen Apparate gelangen die Verbrennungsgase des zu untersuchenden Petroleums durch den aus Weichglas geblasenen Cylinder, welcher oben rechtwinkelig umgebogen ist, in einen doppelt tubulirten Rundkolben, dessen Hals durch eine luftdicht schliessende Gummikappe verschlossen ist. Durch dieselbe werden die Stösse des durchgesaugten Luftstromes fast völlig ausgeglichen und somit ein ruhiges russfreies Brennen der Flamme bewirkt. Aus dem Rundkolben werden die Verbrennungsgase durch zwei Muencke'sche Gaswaschflaschen, welche zwecks der Absorption der schwefelhaltigen Verbrennungsproducte mit einer 5 %igen Lösung von Kaliumhydrocarbonat beschickt sind, hindurch gesogen. Die Zuleitungsröhren der Waschflaschen endigen zur Erhöhung ihrer Wirksamkeit in ein ziemlich weites Rohr, dessen Boden mit einem

1) Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamte XV, 1899, S. 366.

Kranze von 6 bis 8 Löchern versehen ist. Nach Beendigung des Versuchs wird die Lampe durch einen plötzlichen Druck mit der Hand auf die Gummikappe verlöscht, während man zweckmässig die Saugpumpe noch einige Minuten länger in Thätigkeit lässt. Die verbrannte Petroleummenge wird durch Zurückwägen der Lampe bestimmt. Die Flüssigkeit in beiden Waschflaschen und das im Rundkolben niedergeschlagene Wasser bringt man in ein geräumiges Becherglas und spült die drei Gefässe und die Gummikappe wiederholt nach. Hierauf versetzt man die gesammte Flüssigkeit mit einer schwachen (1 %igen) Lösung von Kaliumpermanganat bis zur bleibenden Röthung, macht die Flüssigkeit mit Salzsäure stark sauer, erhitzt unter Bedecken mit einem Uhrglase langsam bis zum Sieden und versetzt mit heisser Baryumchloridlösung. Das ausgefällte Baryumsulfat wird abfiltrirt, gewogen und auf Schwefel umgerechnet. Dass die beiden mit Kaliumhydrocarbonat gefüllten Waschflaschen die gesammte, aus dem Petroleum stammende schweflige oder Schwefelsäure quantitativ zurückhalten, wurde in fünf Versuchen dadurch bewiesen, dass nach den beiden mit Kaliumhydrocarbonatlösung gefüllten Flaschen eine dritte Waschflasche eingeschaltet wurde, welche mit einer nach Angabe Engler's bereiteten Bromlösung beschickt war, welche letztere bei den Versuchen keine schweflige oder Schwefelsäure mehr absorbirt hatte. Das schwefelreiche Standard white, nach der Ohlmüllerschen Methode untersucht, ergab im Mittel aus vier Versuchen 0,0476 % Schwefel. Dasselbe mittelst des gleichen Apparates bei vorgelegter Bromlösung verbrannt, ergab im Mittel aus vier Versuchen 0,0479 % Schwefel. Die Uebereinstimmung beider Mittelwerthe beweist hinreichend, dass die Oxydation und Absorption der aus raffinirtem Petroleum erhaltenen Schwefelverbindungen durch das beschriebene Verfahren vollständig erreicht wird. Um die für eine technische Untersuchung ausreichende Petroleummenge zu verbrennen, welche nach Engler 10—15 g beträgt, genügt ein Zeitraum von 25—30 Minuten. Ein Vorzug dieses Verfahrens liegt auch noch darin, dass man in der Absorptionsflüssigkeit fast unmittelbar nach beendigter Verbrennung die Schwefelsäure als Baryumsulfat ausfällen kann. Bei Heusler's und Kissling's Methoden hingegen, bei welchen Kaliumpermanganatlösung als Absorptionsflüssigkeit verwendet wird, muss die Flüssigkeit nach dem Erkalten zur Beseitigung des ausgeschiedenen Manganperoxyds vor Ausfällung der Schwefelsäure zunächst filtrirt werden. Nach der Ohlmüller'schen Methode, welche gut übereinstimmende Resultate liefert und deren Brauchbarkeit genügend erwiesen war, wurden nun zahlreiche Schwefelbestimmungen in verschiedenen Petroleumproben ausgeführt, zum Vergleich aber auch eine Reihe von Analysen nach den Angaben von Heusler, Engler und Kissling Ueber die Leistungsfähigkeit der Heusler'schen Methode wurden in der Litteratur bisher noch keine zahlenmässigen Angaben gemacht. Der Heusler'schen Methode ähnlich, aber wesentlich einfacher,

ist diejenige Engler's. Die Versuchsanordnung bei der Kissling'schen Methode bedingt nur eine kleine Flamme des verbrennenden Petroleums und erfordert daher auch einen bedeutenden Zeitaufwand. Aus der grossen Anzahl von Schwefelbestimmungen und deren Resultaten, welche in der Originalarbeit aufgeführt sind, seien folgende, nach den verschiedenen Methoden erhaltene Mittelwerthe für den Schwefelgehalt aus verschiedenen Petroleumsorten mitgetheilt:

Methode von	Standard white %	Water white %	Nobel-Petroleum %
Ohlmüller	0,0328	0,0147	0,0284
Heusler	0,0326	0,0146	0,0286
Engler	0,0323	0,0147	0,0286
Kissling	0,0328	0,0148	0,0280

Diese Mittelwerthe lassen erkennen, dass die vier Methoden hinsichtlich ihrer Genauigkeit völlig gleichwerthig sind. Sie unterscheiden sich dagegen in der zur Ausführung des Versuches nöthigen Zeitdauer, und zwar erfordert die Verbrennung von 10 bis 12 g Petroleum, die zu einer technischen Schwefelbestimmung ausreichend sind, nach der Methode von: Ohlmüller: 25 bis 30 Minuten, Heusler: etwa 2 Stunden, Engler: 4 bis 5 Stunden, Kissling: ungefähr 2 Stunden.

Festmachen von Petroleum. Zum Festmachen von Petrolölen mischt man annähernd 91 Gewichtstheile derselben mit 7 Theilen Kernseife und 2 Theilen Stearin, erhitzt das Gemisch, bis Seife und Stearin geschmolzen und gründlich gemischt sind, lässt endlich abkühlen und fest werden. Amer. Pat. 641962. B. Hoffmann, Paris [1]).

Zum Desodoriren des Petroleums und Benzins wurden im Bollettino chimic. farmaceutico verschiedene Mittel angegeben: 1) 4 Liter Petroleum werden mit 100 g Chlorzink geschüttelt und das Gemisch in ein Gefäss gegossen, das gebrannten Kalk enthält. Nach gutem Mischen lässt man absetzen und decantirt das Petroleum. 2) 4,5 Liter Benzin werden mit einer Mischung von 0,25 Liter Schwefelsäure, 1,75 Liter Wasser und 30 g Kaliumpermanganat zusammengebracht, gut gemischt, 24 Stunden absetzen gelassen und das abgehobene Benzin mit einer Lösung von 7,5 g Kaliumpermanganat und 15 g Soda in 1 Liter Wasser gut durchgeschüttelt. 3) Charles Henry [2]) erhält ein geruchloses Petroleum durch Mischen von 100 kg Petroleum mit 1,5 kg Bleiglätte, 9 kg Pottasche und 20 kg Wasser. Das decantirte Petroleum wäscht

1) Chem. Ztg. 1900, S. 127. 2) Rev. de Chimie, 1900.

er mit Wasser. Die dunkle Farbe des Petroleums wird nach Henry durch einen Gehalt entweder an leichteren oder schwereren Kohlenwasserstoffen hervorgerufen. Im ersteren Falle bleicht Henry das Petroleum durch Ozon. Bei Anwesenheit von schwereren Kohlenwasserstoffen oder bei solchen Oelen, die durch Einwirkung des Lichtes gedunkelt sind, ist dies Verfahren nicht anwendbar, da diese hierdurch noch dunkler werden; er behandelt in diesem Falle das Petroleum mit reducirenden Körpern (Zinkstaub, unterschwefligsaurem Natron, Zinnchlorür), die Wirkung ist jedoch nicht so vollkommen, wie im ersteren Falle durch Ozonisirung. Auch Filtration mit Thierkohle soll gute Resultate geben. Zur Verminderung der Kosten wird die benutzte Thierkohle mit Aceton gereinigt und so wieder verwendbar gemacht.

Reinigung von Benzin. Wenn nach A. Gawalowski übelriechendes Benzin mit 1 bis 2 % seines Gewichtes freier Fettsäure versetzt wird, so löst sich diese darin auf. Nachher setzt man noch ungefähr ¼ % Tannin zu und mischt Alles gut durch. Zuletzt giebt man soviel Kali- oder Natronlauge, eventuell auch Kalkmilch, zu, bis die Fettsäuren verseift sind und die Gerbsäure neutralisirt ist und schüttelt wiederholt durch. Nach einiger Zeit trennt sich die milchige Flüssigkeit in zwei Schichten, und zwar in einen salzigen, seifigen Bodenschlamm und darüberstehendes klares, farb- und fast geruchloses Benzin. Dieses wird abgegossen und filtrirt; es ist für viele technische Zwecke sofort verwendbar, giebt aber nach nochmaliger Destillation ein vorzügliches, reines Product. Man kann Fettsäuren von Unschlitt, Olivenöl oder anderen Fetten und Oelen verwenden, man achte nur darauf, dass dieselben möglichst geringen Geruch nach ranzigem Fett haben. Auch das sogenannte Elaïn oder Oleïn (Oelsäure) der Kerzenfabriken kann man verwenden, doch ist dieses vorher mit einer $^{1}/_{10}$ %ig. Sodalösung auszuschütteln, um die übelriechenden flüssigen Fettsäuren, insbesondere die Buttersäure, wegzuschaffen.

Ueber russische Vaseline; von J. D. Stazenko[1]). Nachdem die erste Vaseline von Amerika aus in den Handel gebracht worden war, wurde durch die Arbeiten Mendelejeffs bekannt, dass aus den russischen schweren Naphtharückständen 4—5 % Vaseline erhalten werden können. Allein das Bestreben der Naphtha-Industriellen, Petroleum und Naphtharückstände zu liefern, wandte sich der Darstellung von natürlicher Vaseline nur wenig zu, und seitdem die Nachfrage nach diesem Artikel stieg, wurde die Vaseline ausschliesslich künstlich aus künstlichem Vaselinöl und Ceresin dargestellt. Verf. hat 17 Proben Vaseline untersucht; dieselben entsprechen alle nicht den Anforderungen der russischen Pharmakopöe bezgl. Farbe, Consistenz und Schmelzpunkt, auch schwärzten sie concentrirte Schwefelsäure sofort, was auf die Anwesenheit von gefärbtem Ceresin deutet, da Fette nicht nachweisbar waren. Nur weisse amerikanische Vaseline wurde

---

1) Farmaz. Vestnik 1900, S. 376; durch Chem. Rep. 1900, S. 260.

durch Schwefelsäure nicht schwarz. Die Verwendung künstlicher Vaseline zu medicinischen Zwecken ist nach Verf. zulässig, wenn dieselbe aus den besten Sorten Ceresin und Vaselinöl hergestellt ist und allen Ansprüchen des Arzneibuches genügt.

Darstellung von Vasogen; von G. Roch[1]). Nach dem öfters angewendeten Verfahren, Stoffe, die sonst in Wasser unlöslich sind, durch Seifen in lösliche oder emulgirbare Verbindungen überzuführen, gelingt es auch, das Vaselin, Vaselinöl, Unguentum Paraffini und Paraffinum liquidum durch Ammoniakseifen in einen mit Wasser mischbaren Zustand zu bringen. Erwärmt man unter Umrühren ein Gemisch von 100 g Paraffinum liquidum oder Vaselinöl und 50 g Oleïn (der Oelsäure des Handels) mit je 25 g Salmiakgeist und Spiritus, so entsteht (ev. unter Zusatz von noch etwas Spiritus) schliesslich ein klares, hellgelbes Oel. Dasselbe giebt mit Wasser geschüttelt eine haltbare Emulsion, mischt sich klar mit Chloroform, Terpentinöl, Kreosot u. s. w, löst Jod und bei Zusatz von etwas Chloroform auch Jodoform, Kampfer und andere Stoffe. Behandelt man Unguentum Paraffini oder Vaseline in derselben Weise, so entsteht eine salbenartige, mit Wasser in jedem Verhältnisse mischbare Masse, die dieselben Eigenschaften wie das flüssige Präparat besitzt. Roch glaubt, auf diese Weise Präparate darstellen zu können, welche den bekannten Vasogenpräparaten, wenn auch nicht gleich, so doch auffallend ähnlich sind.

An Stelle der Mischung von Salmiakgeist und Spiritus empfiehlt C. Bedall[2]) die Verwendung von alkoholischer Ammoniakflüssigkeit, wodurch der Process erheblich beschleunigt wird. Gleichzeitig giebt Bedall eine Reihe von Vorschriften für Arzneimischungen mit diesen Paraffinseifenmischungen, für welche er den Namen Vasolimentum vorschlägt.

Untersuchungen über Naftalan; von L. Spiegel und M. Naphtali[3]). Das Naftalan, welches Verff. untersuchten, bildete eine leicht verreibbare, aber ziemlich consistente, plastische Masse. Im auffallenden Lichte war es braun-schwarz mit schwacher grünlicher Fluorescenz, in dünner Schicht gelbbraun. In der Kälte roch es nur schwach, in der Wärme stärker theerartig. Die Feststellung des Schmelzpunktes war infolge der sehr geringen Durchsichtigkeit etwas unsicher. Ein an einer Thermometerkugel erstarrter Tropfen wurde beim Erwärmen im Luftbade zwischen 110 und 114° völlig klar. Das spez. Gewicht bei gewöhnlicher Temperatur betrug 0,92—0,94, beim Schmelzpunkt 0,744. Die vorliegenden Angaben über die Löslichkeit können Verff. im grossen Ganzen bestätigen. Durch wiederholtes Umlösen aus Alkohol etc. gelang es, eine krystallinische Substanz zu gewinnen, die aus Seife bestand. Die hieraus ausgeätherten und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirten Fettsäuren hatten einen

---

1) Pharm. Centralh. 1900, No. 42. 2) Apoth.-Ztg. 1900, 833.
3) Chem.-Ztg. 1900, S. 2.

Schmelzpunkt von ca. 62°, die Säurezahl betrug 200,7, die Jodzahl 1,14. Es scheint also wesentlich ein Gemisch aus Palmitin- und Stearinsäure vorzuliegen. Besonders charakteristische Reactionen konnten bei einem Gemenge von Charakter des Naftalans nicht erwartet werden. Eine Erkennung desselben in gewissem Grade, z. B. dem ziemlich ähnlich gearteten Tumenol, gestattet sein Thiophengehalt. Das Naftalan löst sich in Benzol mit gelber Farbe und starker blauer Fluorescenz. Wird diese Lösung mit concentrirter Schwefelsäure geschüttelt, so färbt sich die Benzolschicht zunächst bräunlich mit dunkelblauer Fluorescenz, bei anhaltendem Schütteln mit genügenden Mengen Säure wird sie fast entfärbt, und nur die blaue Fluorescenz bleibt wie vor dem Säurezusatz. Die Schwefelsäureschicht erscheint dunkelweinroth mit gelbgrüner Fluorescenz. Fügt man nun etwas Isatin hinzu und schüttelt wieder, so wird die Säureschicht dunkelbraunroth, so dunkel, dass sie selbst bei starker Verdünnung fast undurchsichtig ist. Natürlich muss das verwendete Benzol thiophenfrei sein. Zum Vergleich seien die Reactionen des Tumenols angegeben:

	Naftalan		Tumenol	
	in durchfallendem Lichte	in auffallendem Lichte	in durchfallenden Lichte	in auffallendem Lichte
Benzollösung .	gelb	fluoresc. blau	bräunlichgelb	fluoresc. blaugrün
Nach dem Schütteln mit conc. H_2SO_4:				
a) Benzolschicht .	fast entfärbt	desgl.	desgl.	fluor. schwächer röthlichblau
b) Säureschicht .	dunkelweinroth	fluoresc. gelbgrün	dunkelbraun in Verdünnung ganz undurchsichtig	fluoresc. gelbgrün
Nach Schütteln mit conc. Schwefelsäure und Isatin:				
a) Benzolschicht .	wie vorher	desgl.	desgl.	desgl.
b) Säureschicht .	dunkelbraunroth, selbst bei starker Verdünnung fast undurchsichtig	wie vorher	wie vorher	wie vorher

Bei der fractionirten Destillation gingen über:

a) Bis 340° 2,58 % gelbes, grünlich fluorescirendes Oel,
b) „ 345—355° 27,90 „ } rothgelbe, blau fluorescirende Oele,
c) „ 356—360° 14,14 „ }
d) „ 370—380° 21,20 „ rothes, blau fluorescirendes Oel.

Verff. fanden für b bei 18° das spec. Gewicht 0,927, für c 0,895, für d bei 16° 0,915. Der Gewichtsverlust des Erwärmens bei 100—110° betrug 1 %; die Asche wurde zu 0,817 % bestimmt, sie reagirte stark alkalisch, ausser Natron waren Spuren von Kali, Kalk und Eisen vorhanden. Die Elementaranalyse ergab 85,21 bezw. 85,98 % C und 11,57 bezw. 12,08 % H, der Schwefelgehalt betrug 0,19 %. Fettsäuren wurden 0,56 % gefunden, Phenole waren nicht vorhanden. Die Jodzahl betrug im Mittel 12,05, die Köttstorfer'sche Zahl gab wenig übereinstimmende Werte; die Verseifbarkeit ist, wenn überhaupt vorhanden, nur eine sehr geringe. Das Naftalan ist hiernach also ein nahezu reines Mineralfett.

Montanwachs, welches Hell[1]) sich selbst darstellte, stellte eine weisse harte, bei 70° oder höher schmelzende krystallinische Substanz vor. Zum Unterschied von Paraffin war es leicht verseifbar und bestand im Wesentlichen aus einer hohen, der Cerotinsäure nahestehenden, bei 80° schmelzenden Säure von der Formel $C_{29}H_{58}O_2$ und einem ungesättigten Kohlenwasserstoff vom Schmelzpunkt 60,5°.

Ueber die Rectification und Conservirung des zur Narkose verwendeten Chloroforms; von V. Masson[2]). Die Rectification des Chloroforms umfasst folgende 6 Operationen: 1. Waschen des Chloroforms mit destillirtem Wasser. 2. Zwei- bis dreitägige Behandlung des Chloroforms mit 2,5 % H_2SO_4; die H_2SO_4 ist nöthigenfalls einige Male zu erneuern. 3. Drei- bis viertägige Behandlung mit 3 % Natronlauge vom spec. Gewicht 1,33. 4. Nochmaliges Waschen mit destillirtem Wasser. 5. Behandlung des Chloroforms mit 2,5 % geschmolzenen, pulverisirten Chlorcalciums während 2 bis 3 Stunden und darauf folgendes Zufügen von 2,5 % Mohnöl. 6. Destillation. Das Chloroform wird in geaichten Vorlagen aufgefangen, die vorher mit einer kleinen Menge reinen absoluten Alkohols (auf je 1000 g Chloroform 2 g Alkohol) beschickt sind. Zur Conservirung des Chloroforms genügt bereits ein Zusatz von 0,1 % Alkohol. Das spec. Gewicht des nach obigem Verfahren rectificirten Chloroforms beträgt 1,498, der Siedepunkt liegt unter 760 mm Druck bei 61°, unter 767 mm Druck bei 61,5°; der Alkoholzusatz ändert den Siedepunkt nicht. Aufbewahrt wird das Chloroform in Flaschen mit Glasstöpsel, die durch eine Bichromatgelatine folgender Zusammensetzung gedichtet werden: Lösung A.: Gelatine 100, destillirtes Wasser 300, Glycerin 10. Lösung B.: Kaliumbichromat 20, destillirtes Wasser 200. 40 g der Lösung A. und 20 g der Lösung B. werden durch Erwärmen auf 55 bis 60° gemischt und die Masse bei dieser Temperatur verwendet.

Zur Aufbewahrung und Conservirung von Chloroform empfiehlt Durieu[3]), dasselbe in braunem Glase mit etwas reinem

1) Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, 556—57.
2) Journ. de Pharm. et de Chim. (6) 9. 568—72.
3) Bull. des sc. pharmacol. 1900, No. 2.

Glycerin zu überschichten. Zur Entnahme des Chloroforms zur Narkose bedient man sich dann eines Glashebers. Die Methode soll das Chloroform auch in angebrochenen Flaschen lange Zeit absolut rein erhalten lassen.

Zur Bestimmung von dampfförmigem Chloroform. Will man in einem Gemisch von dampfförmigem Chloroform, Luft und Wasserdampf das Chloroform bestimmen, so zerlegt man nach Harcourt[1]) dasselbe durch einen glühenden Platindraht in Kohlensäure und Salzsäure: $2CHCl_3 + 2H_2O + O_2 = 2CO_2 + 6HCl$ oder man lässt das Chloroform auf alkoholische Kalilauge in der Wärme einwirken: $CHCl_3 + 4KOH = 3KCl + HCOOK + 2H_2O$ das Chlor wird gewichtsanalytisch oder nach Volhard bestimmt.

Darstellung von Jodoform (D. R. P. No. 109013). Von Dr. Marius Otto in Neuilly (Seine). Bei dem vorliegenden Verfahren geht man von den Jodalkaliverbindungen, z. B. Jodkalium aus. Ein Gemisch von Jodkalium, Alkohol und Alkalicarbonat wird mit Ozon behandelt. Das ganze im Jodkalium enthaltene Jod wird durch das Ozon in Freiheit gesetzt und setzt sich mit dem Alkohol zu Jodoform um. Zur Bildung reiner Jodoformkrystalle kann man eine Mischung von Jodkalium und Alkohol mit 30 % Wasser bei einer Temperatur von ungefähr 50° mit Ozon behandeln, und zwar in Gegenwart eines Alkalis oder eines Alkalicarbonats. Man kann anstatt Jodkalium auch andere Jodverbindungen, z. B. die von dem Kelp oder Vareck herstammende Mutterlauge für die industrielle Gewinnung von Jodoform verwenden[2]).

Nachweis kleiner Mengen Jodoform. Wenn man eine ätherische Lösung sehr geringer Mengen von Jodoform mit farblosem Dimethylanilin versetzt, so färbt sich nach Denigès[3]) das letztere sofort sehr deutlich gelb. Dieselbe Färbung tritt auf, wenn der Rückstand eines ätherischen Auszuges, sofern er nur geringe Spuren von Jodoform enthält, mit 3 oder 4 Tropfen Dimethylanilin befeuchtet wird. Erhitzt man die so erhaltene Flüssigkeit vorsichtig einige Augenblicke bis beinahe zum Kochen, so färbt sich dieselbe dunkler. Verdünnt man dann nach dem Erkalten mit wenig Alkohol, so ergiebt sich eine im durchfallenden Licht rothe, im reflectirten Licht violette Flüssigkeit. Zur annähernd quantitativen Jodoformbestimmung vergleicht man dann die erhaltenen Färbungen mit denen, welche unter gleichen Bedingungen von Controllösungen erzeugt werden.

Zum Nachweis kleiner Mengen Jodoform in Flüssigkeiten unterwirft man nach v. Melckebeke[4]) 250 cc der zu prüfenden Lösung der Destillation und fängt 20—30 cc auf, säuert mit Salpetersäure an und erwärmt nach Zusatz von etwas Zinkpulver. Nach Ver-

1) Zeitschr. f. angew. Chemie 1900, 69. 2) ebenda.
3) Journ. de Pharm. d'Anvers 1900, 14.
4) Pharm. Weekbl. 37, No. 1.

lauf einiger Stunden erhitzt man zum Kochen, filtrirt und giebt zum Filtrat ein wenig Stärkekleister und einige Tropfen Schwefelsäure. Lässt man nun nach dem Abkühlen einige Tropfen Alkalinitritlösung zufliessen, so färbt sich die Lösung, wenn ursprünglich Jodoform vorhanden war, blau. Ist diese Reaction nicht scharf genug, so kann man das ausgeschiedene Jod auch mit Chloroform aufnehmen. Bei dem genannten Verfahren wird das Jod aus dem Jodoform durch Einwirkung von Wasserstoff zu JH umgewandelt, welches bei Gegenwart von salpetriger Säure das freie Jod wieder abspaltet. Der Nachweis von Alkohol, Aceton und Aldehyd in der ursprünglichen Flüssigkeit wird in dem ersten Destillat geführt, indem man demselben etwas Jodjodkalium und Natronlauge zufügt und dann, wie vorstehend angegeben, auf Jodoform prüft.

Zersetzung des Jodoforms in Chloroformlösung. Die Bedingungen der Zersetzung des Jodoforms in Chloroformlösung wurden von C. Schuyten[1]) systematisch untersucht, indem er unter Variation der Concentration, der Temperatur, der Belichtung und des anwesenden Luftquantums die jeweils freigewordene Jodmenge bestimmte. Es ergab sich hierbei, dass bei gleicher Lichtquelle: 1. bei Luftzutritt, gleicher Concentration und gleicher Temperatur die kleinste Menge Substanz sich relativ am stärksten zersetzt; 2. bei verschiedener Concentration in der verdünntesten Lösung die stärkste Zersetzung eintritt; 3. bei verschiedenen Temperaturen die höchste Temperatur die stärkste Zersetzung bewirkt; 4. bei Anwesenheit verschiedener Luftmengen die Zersetzung um so stärker ist, je mehr Luft mit der Lösung in Berührung kommt. Bei Luftausschluss und verschieden starker Belichtung bewirkt die stärkere Lichtquelle die stärkere Zersetzung. Bei Lichtausschluss vermag nur die Temperaturerhöhung eine Jodabscheidung hervorzurufen; ohne solche blieben im Dunkeln bereitete und im Dunkeln aufbewahrte Lösungen wochenlang unverändert. Bemerkenswerth ist, dass eine Lösung, welche einige Zeit dem Lichte ausgesetzt war und in welcher die Jodausscheidung begonnen hatte, auch nach erfolgtem Lichtausschluss fortschreitende Zersetzung zeigte, wofür eine einwandsfreie Erklärung bisher nicht gegeben werden kann. Eine besondere Versuchsreihe ergab noch, dass bei Anwesenheit eines zur Abscheidung der gesammten Jodmenge theoretisch nicht hinreichenden Luftquantums die Jodausscheidung beim Stehen wahrscheinlich doch bis zu 100 % fortschreitet. Die Fortsetzung der Untersuchung soll nun ermitteln, welche Strahlen des weissen Lichtes die stärkste Zersetzung des Jodoforms bewirken. Vorläufig geht aus den Versuchen hervor, dass Lösungen von Jodoform in Chloroform kühl und im Dunkeln aufzubewahren sind.

Ein Verfahren zur volumetrischen Bestimmung von kakodylsauren Salzen haben H. Imbert und A. Astruc[2]) ausgearbeitet.

---

1) Boll. Acad. roy. Belg.; d. Chem. Centralbl. 1900, II, 1007.
2) Journ. de Pharm. et de Chim. 1899, S. 392.

Dasselbe beruht darauf, dass die Kakodylsäure $AsO(OH)(CH_3)_2$ gegen Helianthin neutral reagirt, dem Phenolphtaleïn gegenüber aber als einbasische Säure sich verhält. Man macht 10 cc einer Lösung von 1,60 g kakodylsaurem Natrium in 100 cc Wasser neutral gegen Phenolphtaleïn, fügt einige Tropfen Helianthin hinzu und titrirt mit $^1/_{10}$ Normal-Salzsäure und Schwefelsäure. Werden bis zum Farbenwechsel n cc der Säurelösung verbraucht, so ist der Gehalt des untersuchten Salzes an reinem kakodylsaurem Natrium gleich 10 . n %.

Untersuchungen von Natriumkakodylaten des Handels; von A. Astruc[1]). In Fortsetzung früherer Versuche, welche der Verfasser gemeinschaftlich mit Imbert ausführte, wurde die Zusammensetzung einer Reihe von Handelspräparaten von Natriumkakodylat unter besonderer Berücksichtigung ihres Gehaltes an freier und gebundener Kakodylsäure geprüft. Die freie Säure wurde alkalimetrisch unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indicator bestimmt. Nach eingetretener Neutralisation wurde mittelst n/10-Salzsäure oder Schwefelsäure unter Anwendung von Helianthin als Indicator bis zum Farbenumschlag weiter titrirt und aus der verbrauchten Säuremenge der Gehalt an gebundener Kakodylsäure berechnet. In nachstehender Tabelle sind die gewonnenen Ergebnisse zusammengestellt:

No.	Prüfung mit Phenolphthaleïn		Verunreinigt	Wasser-	Gesammtgehalt an Kakodylsäure in %		Gehalt an reinem und trockenem Kakodylat in %
	Reaction	Procentgeh. an freier Kakodyls.	durch	gehalt %	gewichtsanalytisch ermittelt	maassanalytisch ermittelt	
I.	sauer	27,6	Sulfate und Chloride	14,08	75,05	75,9	88,00
II.	„	9,66	Spuren von Chloriden	26,10	64,40	64,86	75,20
III.	„	27,6	Spuren von Phosphat, durch Sulfate und Chloride	8,71	79,20	80,04	92,80
IV.	„	15,33	Chloride	19,89	68,94	69,45	80,52
V.	„	33,56	„	11,98	79,80	80,56	93,40
VI.	„	1,93	„	21,18	67,95	68,51	79,44
VII.	neutral	—	„	19,80	68,70	69,00	80,00
VIII.	sauer	2,54	„	17,90	70,82	71,30	82,72

Wie aus vorstehendem ersichtlich, war die Menge der freien Kakodylsäure in den untersuchten Präparaten sehr verschieden (von 1,93 bis 33,56 %) nur ein Präparat (No. VII) war neutral. In neuerer Zeit enthalten die Handelspräparate weniger freie

1) Bull. d. Pharm. de Sud-Est. 1900.

Säure, als es früher der Fall war. Auch sind die Verunreinigungen in letztor Zeit geringer geworden; den neueren Präparaten waren nur noch geringe Mengen von Chloriden beigemengt. Das Natriumkakodylat ist sehr hygroskopisch, daher ist auch der Wassergehalt sehr schwankend. In gut krystallisirten Präparaten sind im Molekül Kakodylat 2 Moleküle Wasser enthalten. Zur Bestimmung des Wassergehaltes genügt ein einfaches Austrocknen im Trockenschrank bei 105° C. Das Natriumkakodylat schmilzt bei 35° C. in seinem Krystallwasser zu einer klaren Flüssigkeit, welche sich erst bei ungefähr 100° C. trübt und undurchsichtig wird. Die Präparate No. I—III gaben beim Schmelzen sofort eine trübe Flüssigkeit, dieselben waren, wie oben angegeben, stark verunreinigt. Die gewichtsanalytische Bestimmung des Kakodylsäuregehaltes, welche neben der massanalytischen ausgeführt wurde, geschah in der Weise, dass eine bestimmte Menge des Präparates mit Salpeter und Aetzkali erhitzt, in der Lösung der Schmelze das Arsen in Form von Ammonium-Magnesiumarseniat ausgefällt und in üblicher Weise als Magnesiumpyroarseniat zur Wägung gebracht wurde. Aus der gefundenen Menge Arsen lässt sich der Kakodylsäuregehalt leicht berechnen Wie aus obiger Zusammenstellung hervorgeht, geben beide Methoden leidlich übereinstimmende Resultate. Die letzte Reihe giebt den aus der Gesammtmenge der Säure ermittelten Gehalt an reinem und trockenem Kakodylat an.

Ferrum kakodylicum eignet sich nach Gilbert und Lereboullet[1]) als Ersatzmittel für arsenige Säure und die üblichen Eisenpräparate in Dosen von 0,15 bis 0,25 g täglich zur Behandlung von Chlorose und ihren Folgeerscheinungen. Es soll besser vertragen werden als das Natriumkakodylat und wird am besten durch Wechselzersetzung aus dem in Wasser löslichen Baryumkakodylat und Ferrosulfat erhalten. Es ist amorph und wasserlöslich und enthält 32 % As_2O_3 und 45 % Fe_2O_3. Neben der bereits erwähnten Darreichungsform per os empfehlen die Verfasser auch die Anwendung in Form von subkutanen Injectionen und zwar zu 0,03 g in 1 cc Wasser. Von einer solchen Lösung injicirt man 1—3 cc täglich.

b. Einsäuerige Alkohole, Aether und Substitute derselben.

Chlorhaltiger Holzgeist. Verunreinigungen mit Chlorverbindungen, selbst in geringen Mengen, in angeblich reinem Methylalkohol rufen bei der Formaldehyddarstellung erhebliche Störungen hervor. Es empfiehlt sich daher, den Holzgeist stets darauf hin zu prüfen. Das Chlor kann erst bei der Aufarbeitung des Rohmaterials in den Alkohol gebracht sein. Zur Darstellung des völlig reinen Methylalkohols wird häufig nach folgender Vorschrift ver-

1) Rép. de Pharm. 1900, No. 10).

fahren: Man löst 1 Th. Jod in 10 Th. käuflichem Holzgeist auf, setzt Natronlauge bis zur Entfärbung hinzu und destillirt. Es wird nun versucht, an Stelle des theuren Jods chlorabgebende Mittel, z. B. Chlorkalk zu benutzen, um dadurch Aceton und Phenole zu beseitigen. Man hat dann versäumt, für die Entfernung der entstandenen Chlorverbindungen Sorge zu tragen, in der Annahme, dass diese geringen Unreinigkeiten nicht schädlich seien [1]).

Zur Geschichte des Weingeistes; von B. Neumann [2]).

Gewinnung von Spiritus aus Fäkalien. Die Fäkalien werden bis auf 80° C. erhitzt, danach auf 14° abgekühlt und dann mit Hefe vermischt. Man lässt die Masse darauf gähren und destillirt nach beendigter Gährung in gewöhnlicher Weise ab. Der gewonnene Alkohol kann als Brennspiritus verwendet werden. Schwed. Pat. 10448. C. Höigaard [3]), Kopenhagen.

Darstellung von absolutem Alkohol. Die Thatsache, dass Natriumalkoholat nur bei Gegenwart von Wasser die Fette verseift, giebt nach H. Bull [4]) ein Mittel an die Hand, um absoluten Alkohol darzustellen. Bekanntlich vermag man dem Alkohol mittelst gebrannten Kalkes nicht alles Wasser zu entziehen. Nach den Erfahrungen des Verf. blieb hierbei trotz wiederholter Behandlung etwa 0,3 bis 0,4 % Wasser im Alkohol zurück. In einem solchen, nahezu absoluten Alkohol bestimmt man die Menge des zu entfernenden Wassers, löst darin die entsprechende Menge Natrium oder Natriumalkoholat, giebt eine etwas überschüssige Menge eines womöglich neutralen fetten Oeles hinzu, erwärmt kurze Zeit am Rückflusskühler und destillirt dann den Alkohol, die letzten Antheile im Vacuum, auf dem Wasserbade ab. Es gelingt auf diese Weise leicht, den Alkohol wirklich absolut zu machen.

Darstellung des „festen Alkohols“. Der seit einigen Jahren in allen möglichen Formen in den Handel kommende „feste Alkohol“ lässt sich auf folgende Weise leicht darstellen: 1 Liter 90%er denaturirter Alkohol wird in einem Glaskolben doppelten Rauminhalts im Wasserbade auf ungefähr 60° C. erwärmt und hierauf mit 28 bis 30 g gut getrockneter, geraspelter venetianischer Seife und 2 g Gummilack vermischt. Nach öfterem Umschütteln erfolgt vollkommene Lösung. Dieselbe giebt man noch warm in Metallgefässe, verschliesst dieselben sofort und lässt die Mischung darin erkalten. Der Zusatz von Gummilack bedingt eine bessere Conservirung und verhindert auch das Verdunsten des Alkohols. Beim Anbrennen des festen Spiritus bleibt die Seife zurück [5]).

Zum Nachweis von Alkohol lässt sich die im Folgenden beschriebene, von R. Grassini [6]) angegebene neue Farbenreaction verwenden. Verf. hat beobachtet, dass beim Ueberschichten einer mit Rhodankalium versetzten verdünnten Kobaltchlorürlösung mit

1) Chem. Industr. 1900, 91. 2) Pharm. Centralh. 1900. S. 685.
3) Chem.-Ztg. 1900, S. 270. 4) Chem.-Ztg. 1900, No. 79.
5) Les nouv. remèd. 1900, 374.
6) L'Orosi 23, 224—25; Chem. Centralblatt.

Alkohol sich dieser himmelblau färbt. Die Gegenwart von Nickel hindert diese Reaction nicht, die anscheinend auf einer Reduction des Kobaltsalzes beruht, da Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd die Färbung aufhebt. Wie Aethylalkohol verhalten sich auch Methyl-, Amyl- und Isobotylalkohol, während Aether und Ester diese Farbenreaction nicht geben. Man kann daher auf diese Weise Alkohol auch in wasserhaltigen Aethern, Fruchtessenzen des Handels usw. nachweisen und verfährt zweckmässig folgendermaassen: Zu 2—3 cc einer 5%igen Kobaltchlorürlösung fügt man 2—3 cc einer Sulfocyanatlösung und giebt alsdann mittelst einer Pipette unter geringem Schütteln den zu prüfenden Ester oder Aether hinzu. Bei Gegenwart von Alkohol ist nach einigem Stehen die obere Schicht mehr oder weniger intensiv blau gefärbt, besonders deutlich an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten. Verf. empfiehlt diese Farbenreaction wegen ihrer Einfachheit und schnellen Ausführbarkeit vornehmlich den Zollbehörden. Auch kann dieselbe zum qualitativen Nachweis von Kobalt dienen.

Ueber den zeitlichen Verlauf und das chemische Gleichgewicht der Reaction zwischen Schwefelsäure und Alkohol; von Skubich[1])

Eine Reaction des Vinylalkohols beschrieb E. Rimini[2]). Wenn man zur Lösung von Käse in conc. Salzsäure (spec. Gew. 1,19) bei Anwendung der Methode von Bondzynski einige Tropfen Aether fügt, so entsteht meist eine blauviolette, dann in braun übergehende Färbung. Die Bedingung für diese Erscheinung ist die gleichzeitige Anwesenheit von salzsaurer Eiweisslösung und des Vinylalkohols im Aether. Dieser Alkohol bildet sich nach Richardson wahrscheinlich, indem aus dem in Aether gelösten Sauerstoffe und Wasser Wasserstoffperoxyd entsteht, welches den Aether in Vinylalkohol verwandelt nach der Gleichung: $(CH_3CH_2)_2O + 2 H_2O_2 = 2 CH_2 : CHOH + 3 H_2O$.

Darstellung von Aether. Diäthyläther, $C_2H_5.O.C_2H_5$, wird ohne Benutzung von Alkohol oder ohne Bildung von Alkohol als Zwischenproduct gewonnen, wenn man ein Gemisch aus Aethylen, Wasserstoff und Sauerstoff in Schwefelsäuremonoäthylester, welcher auf 60—71° C. erhitzt wird, in Blasen aufsteigen lässt. Die Reaction und die anzuwendenden Mengen werden durch folgende Gleichung wiedergegeben: $C_2H_5HSO_4 + C_2H_4 + H_2 + O = C_2H_5 . O . C_2H_5 + H_2SO_4$. Sauerstoff und Wasserstoff können auf irgend eine bekannte Weise gewonnen werden, am besten aber durch Elektrolyse von Wasser, welche für sich oder in Gegenwart von Schwefelsäuremonoäthylester und Aethylen ausgeführt werden kann. Weiter kann Sauerstoff und Wasserstoff dem Gemisch in Form von hocherhitztem Dampf zugeführt werden. Engl. Pat. 14233. G. H. Benjamin, New-York[3]).

Spiritus Aetheris nitrosi. Eine colorimetrische Gehaltsbestimmung haben Cowley und Catford[4]) ausgearbeitet. Dem

1) Apoth. Ztg. 1900, S. 851. 2) Chem.-Ztg. 1899, Rep. 273.
3) Chem.-Ztg. 1900, S. 1001. 4) Chem. and Drugg. 1899, 831.

mit Wasser verdünnten Spirit. Aether. nitr. wird eine wässerige Metaphenylendiaminlösung und verdünnte Schwefelsäure zugesetzt und die entstehende Braunfärbung (Bildung von Bismarckbraun) mit derjenigen einer eingestellten und ebenso behandelten Natriumnitritlösung verglichen. Die Bestimmung ist nur eine annähernde und wenig verlässliche.

c. Dreisäuerige Alkohole.

Darstellung von Glycerin aus den Destillationsrückständen der alkoholischen Gährung. D. R.-P. 114492 von Ch. Sudre und Ch. V. Thierry in Paris. Die Rückstände werden auf 33—35° Bé. concentrirt und mit Kalk neutralisirt. Sodann schreitet man zur Destillation unter allmählichem Erwärmen bis 200°, wobei man beständig einen Luftstrom durch den Apparat leitet, der die frei werdenden Gase und Dämpfe wegführt. Diese bestehen hauptsächlich aus einfachen und zusammengesetzten Ammoniakgasen, die mittelst Schwefelsäure absorbirt werden, und leichten Theeren. Nachdem die bis 200° zersetzbaren Substanzen ausgeschieden sind, stellt man ein Vacuum von etwa 20 mm Quecksilberdruck her, wobei man die Temperatur ein wenig sinken lässt, um sie wieder langsam bis 200° steigen zu lassen. Während dieser Periode geht das Glycerin über; die letzten Spuren treibt man mittelst Wasserdampfstromes ab.

Ueber die Schwankungen der Glycerinbildung während der alkoholischen Zuckergährung; von J. Laborde[1]).

Zur industriellen Reinigung von Glycerin wird der Zusatz von 0,005 bis 0,01 Th. reinem Thonerdesilicat oder eisenfreiem Kaolin empfohlen. Es soll sich mit den Verunreinigungen ein Lack bilden, der die fremden Stoffe mechanisch einschliesst. Die Flüssigkeit trennt sich in drei Schichten, von denen die mittlere für sich aufgefangen wird, nachdem sie zur Entfernung durch Russ filtrirt worden ist. Die Abfalllaugen der Seifenfabriken müssen zunächst mit Erdalkalisalzen von Carbonaten befreit werden. Das Raffiniren, Concentriren und Destilliren des Glycerins erfolgt in besonders dazu construirten Apparaten[2]).

Zur Kenntnis der Eigenschaften des Glycerins; von Heinr. Struve[3]). Im Verlaufe verschiedener Arbeiten zur quantitativen Bestimmung hat Verfasser eine Reihe von Versuchen über einige Eigenschaften des Glycerins ausgeführt. Aus denselben geht Folgendes hervor. Das reinste Glycerin enthält 6,02—8 % Wasser. Das käufliche Glycerin verliert beim Trocknen unter der Luftpumpe nicht seinen ganzen Wassergehalt, es bleiben 1,52 % Wasser in demselben zurück. Bei der Destillation von Glycerin mit Wasser verflüchtigen sich zugleich mit den Wasserdämpfen kleine Mengen von Glycerin.

1) Compt. rend. 129. 344—47. 2) Chem.-Ztg. 1899, 1080.
3) Ztschr. f. analyt. Chem. 1900 S. 95.

Schnelligkeit und Grenze der Esterificirung der Phosphorsäure durch Glycerin; von Henri Imbert und G. Belugou[1]). Verfasser ziehen aus ihren Versuchen den Schluss, dass die Ausbeute an Glycerophosphorsäure bei der Einwirkung von mehr oder weniger wasserhaltiger Phosphorsäure auf Glycerin bei verschiedenen Temperaturen nicht nur von dem Wassergehalt der Säure und der Temperatur, sondern auch von der Zeit abhängt. Das Verfahren von Prunier und Portes, das in 6tägigem Erhitzen eines Gemisches von sirupöser Phosphorsäure und käuflichem Glycerin auf 110° besteht, giebt gute Ausbeuten, einestheils, weil bei dieser Temperatur das Gemisch entwässert wird, anderentheils, weil auf diese Weise — nach dem Passiren eines Minimums — das Maximum des Esterificationscoëfficienten erreicht wird.

Ueber käufliche Glycerophosphate. J. H. Hoseason[2]) hat eine Reihe käuflicher Glycerophosphate analysirt mit folgenden Ergebnissen:

No.	Präparat	Gehalt an reinem Salz in %	Eigenschaften
1	Natriumglycerophosphat	74,8	dicke, strohgelbe Masse.
2	"	72,2	dunkelbraune Flüssigkeit.
3	"	75,5	" "
4	"	48,9	" "
5	Kaliumglycerophosphat	74,9	dickflüssig, strohgelb.
6	"	52,3	dunkle Flüssigkeit, 4 % K_2HPO_4 enthaltend.
7	Calciumglycerophosphat	99,2	weisses Pulver mit 8,2 % H_2O.
8	"	98,1	" " " 9,34 % H_2O.
9	"	97,8	gelbliches Pulver m. 9,72 % H_2O.
10	Eisenglycerophosphat	93,6	Schuppen (79,8 % Fe).
11	"	91,4	gelbes Pulver (50,2 % Fe).
12	Chininglycerophosphat	93,3	graue, krystallinische Masse mit übermässigem Wassergehalt
13	"	92,6	desgl.

Der Gehalt an reinem Salz wurde aus dem Gehalt an Phosphorsäure berechnet mit Ausnahme von No. 12 und 13, bei welchen der Alkaloïdgehalt bestimmt wurde. Nach den Beobachtungen des Verf. hat die Darstellung der Glycerophosphate wesentliche Fortschritte gemacht, da diese Präparate jetzt in reinerem Zustande in den Handel kommen, als es früher der Fall war.

Die Zusammensetzung und Darstellung des Glycerinobornatrons; von Eugen Schazki[3]). Auf Grund stöchiometrischer Berechnungen giebt Verf. folgende Vorschrift zur Darstellung des Glycerinobornatrons an. 120 g Glycerin vom spec. Gew. 1,255 und 100 g käuflicher Borax werden so lange in einer Schale gekocht, bis

1) Bull. de la Soc. chim. de Paris (3), 21, 935—39.
2) Chem. and Drugg. 1900.
3) Farmazeft 1900, S. 429; durch Chem. Rep. 1900, S. 148.

die glasartige Masse fadenziehend geworden ist. Die halberkaltete Masse wird in cylindrische Stäbe gerollt, in Wachspapier gewickelt und in gut verschlossenen Flaschen aufbewahrt. Dieses Präparat hält sich sehr lange, ohne feucht zu werden. Verf. ist der Ansicht, dass das Glycerinobornatron eine chemische Verbindung analog der Glycerinphosphorsäure sei. Das von ihm hergestellte Präparat ist Tetra-Glycerinobornatron der Formel $(C_3H_5)_4(H_2BO_3)_3(HNaBO_3)_3(OH)_6O$. Es löst sich leicht in Wasser und Alkohol und schmilzt bei 153 bis 154°.

d. Thioalkohole und deren Derivate.

Prüfung und Löslichkeit von Trional. Die Prüfung von Trional, oder wie es im D. A.-B. IV heisst, von Methylsulfonal, auf Sulfonal stützt P. Ropiteau[1]) auf die Löslichkeit desselben in Paraldehyd. Danach löst sich Trional bei 30° in 3 Th. Paraldehyd. Bei 15° dagegen bedarf 1 Th. Trional 4,25 Th. reinen, bei 0° krystallisirenden Paraldehyds zur Lösung. Sulfonal dagegen ist erst in 40 Th. desselben Paraldehyds bei 15° C. löslich. Wenn man nun 1 g fein zerriebenes, trocknes Trional mit 4,25 g reinem Paraldehyd bei 15° C. zwei oder drei Minuten lang schüttelt, so wird eine klare Lösung entstehen, sofern das Trional frei von Sulfonal war oder höchstens bis zu 3 % von diesem enthielt. Bei Gegenwart von 3,5 % erscheint die Lösung schon wolkig, bei 4 % opalisirend und bei 5 % deutlich trübe. Von einem Gehalt von 6 % an scheidet sich das Sulfonal krystallinisch aus. Natürlich ist bei dieser Prüfungsart jede Erwärmung über 15° C. und jede Verdunstung des Paraldehyds sorgfältig zu vermeiden.

Die Löslichkeit von Trional in fetten Oelen, welche Brissemoret und Pouchet für Mandelöl bereits als 1:20 festgestellt hatten, ermittelte P. Ropiteau von Neuem. Seine Ergebnisse sind aus folgender Tabelle ersichtlich:

Es lösen Trional	bei 15° C. %	bei 20° C. %	bei 30° C. %	bei 38° C. %
Ordinäres Mandelöl	4,0	5,30	6,0	6,50
Reines Mandelöl	4,75	6,80	7,50	8,50
Reines Olivenöl	5,0	6,50	7,0	8,0
Cacaoöl	5,0	6,50	8,10	10,0

Bei höheren Temperaturen ist die Lösungsfähigkeit dieser Oele eine entsprechend grössere, doch kommen schon Temperaturen von über 30° für praktische Zwecke nur bei Cacaoöl in Betracht. Dasselbe schmilzt bekanntlich etwa bei dieser Temperatur und nimmt dann eine verhältnissmässig grosse Menge Trional auf, die

1) Bull. des sc. pharmacol. 1900, No. 2.

es beim Erstarren natürlich auch in feinster Vertheilung festhält, während die flüssigen Oele beim Erkalten entsprechende Ausscheidungen von Trional erkennen lassen.

e. Fettsäuren der Formel $C_nH_{2n}O_2$, Aldehyde und Ketone.

Zur Bestimmung von Ameisensäure neben Essigsäure empfiehlt F. Sparre[1]) an Stelle der in letzter Zeit angegebenen Methoden folgendes sehr einfache, seiner Zeit von Portes und Ruyssen ausgearbeitete Verfahren: In ein Kölbchen werden 5 g Natriumacetat, 25 cc einer einprocentigen Lösung der zu untersuchenden Flüssigkeit und 200 cc einer 4,5 %igen Sublimatlösung gebracht. Das Kölbchen wird im Wasserbade 1 bis 1 ½ Stunden erhitzt; nach dem Erhitzen wird auf 500 cc verdünnt. Man bestimmt dann, wieviel Cubikcentimeter der filtrirten Flüssigkeit verbraucht werden auf 1 g Kaliumjodid bis zur Rothfärbung. Daraus ermittelt man den Ameisensäuregehalt.

Darstellung von Estern und Amiden aus Ameisensäure. Man lässt ein gemischtes Anhydrid der Ameisensäure mit einer anderen aliphatischen Säure auf Alkohol, Ammoniak oder substituirte Ammoniake einwirken. Um beispielsweise Caprylformiat darzustellen, fügt man zu Caprylalkohol etwas mehr als die molekulare Menge des gemischten Anhydrides hinzu, z. B. des Ameisenessigsäureanhydrides. Die Reaction ist sehr heftig, weshalb man für gute Kühlung sorgen muss. Das Reactionsproduct wird destillirt. Hierbei geht zuerst die Essigsäure über. Aus den höher siedenden Antheilen wird das Caprylformiat durch Rectification isolirt. Es bildet eine aromatisch riechende Flüssigkeit, die bei 185—186° unter gewöhnlichem Druck ohne merkliche Veränderung siedet, und deren Dichte bei 0° etwa 0,884 beträgt. Ebenso lassen sich die Ameisensäureester des Methyl-, Aethyl-, Propyl-, Butyl-, Isopropyl-, Isubutyl-, Isoamyl- usw. Alkohols darstellen. Die gewonnenen Producte sollen für die Zwecke der Pharmacie, Parfümerie und Confiserie Verwendung finden. D. R.-P. 115334. A. Békal, Paris[2]).

Die Darstellung von Aluminium boroformicicum; von J. Martenson[3]). Eine concentrirte erwärmte Lösung von gewöhnlichem Aluminiumsulfat oder von Alaun wird mit einer recht concentrirten und erwärmten Lösung von Borax gefällt. Auf 100 Theile schwefelsaure Thonerde sind etwa 100 Theile Borax, auf 100 Theile Alaun etwa 83 Theile Borax erforderlich. Der erhaltene Niederschlag von borsaurer Thonerde wird mit destillirtem Wasser bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaction gewaschen. Nach Rose hat die borsaure Thonerde folgende Zusammensetzung

---

1) Ztschr. f. analyt. Chem 1900, No. 2. 2) Chem.-Ztg. 1900, S. 1001.
3) Farmaz. Journ. 1900, S. 179; durch Chem. Rep. 1900, S. 138.

$2(Al_2O_3 . BO_3 3H_2O) + Al_2O_3 . 3H_2O$. Der Niederschlag darf nicht mit gewöhnlichem Wasser gewaschen werden, da die gelösten organischen Stoffe den Niederschlag gelb färben und diesen, sowie andere Thonerdeverbindungen zersetzen. Der Niederschlag wird in wenig verdünnte Ameisensäure gebracht und bis zur fast vollständigen Lösung erhitzt. Nach dem Absetzen wird filtrirt und die Concentration entweder durch Trocknen von 6—10 g oder durch das specifische Gewicht bestimmt. Eine 10%ige Lösung hat das spec. Gew. 1,0. Die Anwendung von käuflichem Thonerdehydrat ist für die Darstellung grösserer Mengen geeignet, erfordert aber mehr Aufmerksamkeit.

Darstellung reiner Essigsäure. D. R.-P. No. 107096 für F. J. Bergmann in Neheim a. d. Ruhr. Versetzt man eine Lösung von rohem essigsaurem Calcium mit Chlorcalcium und dampft so lange ein, bis die Flüssigkeit beim Erkalten zu einer festen Masse von Krystallnadeln erstarrt, so erhält man eine Doppelverbindung von Chlorcalcium und Calciumacetat in Form eines Krystallbreies, der sich durch Centrifugiren von dem grössten Theile der vorhandenen Verunreinigungen befreien lässt. Aus dem erwähnten Doppelsalz soll, eventuell nach Trocknung, direct reine Essigsäure gewonnen werden.

Verfahren zur Darstellung von Aethylalkohol, Acetaldehyd und Essigsäure. Man leitet eine Mischung von ungefähr gleichen Volumen Aethan und Luft über eine glühende Contactmasse, die aus Kupfer, Bimstein, Asbest oder Kupferasbest besteht. Nach dem Passiren der Contactmasse wird das Gasgemisch durch Wasser gewaschen. Dieser Process wird so oft wiederholt, bis das Gas an Aethan erschöpft und die Oxydation vollendet ist (Patent No. 109015)[1]).

Zur Darstellung und Aufbewahrung des Liquor Aluminii acetici. Die in der Pharmacopoevorschrift fehlenden Angaben über die Temperatur, bei welcher die Herstellung des genannten Präparates zu erfolgen hat, haben nach H. Kühl[2]) auf dasselbe und seine Haltbarkeit einen nicht unwesentlichen Einfluss. Stellt man den Liquor bei gewöhnlicher Temperatur her, so erhält man ein anfangs klares, bald aber selbst im Keller sich trübendes und absetzendes Präparat. Die unangenehme Eigenschaft — stark abzusetzen — zeigten auch die aus Grossdrogerien bezogenen Präparate. Fertigt man den Liquor Aluminii acetici bei Kellertemperatur an und lässt das Präparat vor dem Abseien des Niederschlages länger als 24 Stunden, etwa zwei Tage stehen und zwar bei Kellertemperatur (8°—10° C.), so erhält man ein gleichmässiges und durchaus haltbares Präparat. Ferner bemerkt der Verf., dass der Liquor Aluminii acetici sich an einem kühlen Orte in gut schliessenden Stöpselflaschen am besten hält.

Ein unter dem Namen „krystallisirter Bleiessig“ käufliches Präparat scheint nach Pellet[3]) nur gewöhnliches neutrales Blei-

1) Ztschr. f. angew. Chem. 1900, 249. 2) Apoth.-Ztg. 1900, S. 350.
3) Chem.-Ztg. 1900, Rep. 135.

acetat gewesen zu sein. Er empfiehlt daher, den Bleiessig stets durch Titration mit verdünnter Essigsäure unter Verwendung eines empfindlichen Lackmuspapieres zu prüfen. 1 L von 25 bis 26° Bé soll 60 bis 70 g KOH in der Alkalität entsprechen.

Uranylacetat und Doppelsalze. Uranylacetat und die Doppelsalze desselben werden durch Wasser zerlegt und zwar im allgemeinen verschieden nach der Art der Einwirkung desselben. Lässt man nach J. Zehenter[1]) eine wässerige Lösung von Uranylacetat $UO_2(C_2H_3O_2)_2$ in vollkommener Dunkelheit stehen, so findet auch nach längerer Zeit keine Aenderung statt. Wirkt jedoch volles Tageslicht oder noch mehr directes Sonnenlicht darauf ein, so tritt Trübung ein und Ausscheidung violetter Flocken von Uranohydroxyd oder bezw. Uranoxydoxydulhydrat. — Lässt man eine concentrirte Lösung von Uranylacetat längere Zeit unter öfterem Umschütteln im Halbdunkel stehen, so scheidet sich allmählich ein gelber krystallinischer Niederschlag von basischem Uranylacetat $UO_2(C_2H_3O_2)_2 + UO_2(OH)_2 + 3\frac{1}{2} H_2O$ aus. — Kocht man dagegen eine wässerige Lösung von Uranylacetat am Rückflusskühler, so entsteht ein gelber Niederschlag eines basischen Acetats von der Zusammensetzung $UO_2(C_2H_3O_2)_2 + 2\ UO_2(OH)_2$ — Kaliumuranylacetat $UO_2(C_2H_3O_2)_2 + KC_2H_3O_2 + \frac{1}{2} H_2O$ liefert bei der Einwirkung von Wasser zwei krystallisirte Polyuranate und zwar beim Kochen am Rückflusskühler ein Kaliumhexauranat $K_2O.6UO_3 + 10\ H_2O$, ein gelbes krystallinisches Pulver, und beim Abdampfen im Wasserbade Kaliumtetrauranat $K_2O.4\ UO_3 + 5\ H_2O$. — Natriumuranylacetat liefert am Rückflusskühler Uranylhydroxyd $UO_2(OH)_2 + H_2O$, beim Abdampfen Natriumpentauranat $Na_2O.5\ UO_3 + 5\ H_2O$, ein orangefarbenes, krystallinische Pulver. — Ammoniumuranylacetat $UO_2(C_2H_3O_2)_2 + NH_4C_2H_3O_2$ liefert in beiden Fällen ein Ammoniumhexauranat von der Zusammensetzung $(NH_4)_2O.6\ UO_3 + 10\ H_2O$.

Die Methode zur Trennung der Essigsäure und ihrer Homologen; von K. Haberland[2]) ist nach Schütz ungenau, da beim Eindampfen der Zinksalzlösungen Fettsäuren entweichen. Aehnliche Verhältnisse bestehen für die Bleisalze. Die Verluste sind ganz beträchtliche, bei Ameisensäure 10,5 %, bei Buttersäure sogar 82,3 % der angewandten Mengen.

Bestimmung von Butter- und Propionsäure in Essigsäure. Nach M. Muspratt[3]) lässt sich der etwaige Gehalt an den genannten Säuren in Essigsäure annähernd ermitteln, indem man die Gesammtacidität bestimmt, dann das reine, entwässerte Natriumsalz darstellt und dieses wägt. Behandelt man dasselbe dann mit Alkohol, so geht das buttersaure Natrium in Lösung. Propionsäure lässt sich in Form des schwerlöslichen propionsauren Bleis nachweisen und bestimmen.

Dolomol ist das Calcium- und Magnesiumsalz von Stearin-

1) Monatshefte f. Chem. 1900, S. 235. 2) Dieser Ber. 1899, 278.
3) Chem. and Drugg. 1900.

und Palmitinsäure, ein neutrales, mildes, absolut unfühlbares und reizloses Pulver, welches sich nach Ohmann-Dumesnil[1]) als Träger für alle möglichen Arzneimittel bei Hautkrankheiten eignet. Verf. benutzte es mit gutem Erfolge in Mischungen mit Schwefel, Borsäure, Acetanilid, Kalomel, Resorcin etc.

Darstellung von Methylalkohol und Formaldehyd durch Oxydation von Methan. Leitet man Methan, mit Luft gemischt, über glühendes Platin, so erhält man nach Coquillon wohl Ameisensäure, aber weder Methylalkohol noch Formaldehyd. Das erstrebte Ziel erreicht man jedoch, wenn man statt Platin milder wirkende Contactsubstanzen, insbesondere Kupfer, Asbest und Bimsstein, verwendet. So leitet man z. B. durch eine mit körnigem, durch Reduction von Kupferoxyd erhaltenem Kupfer gefüllte, auf dunkle Rothgluth (etwa 600°) erhitzte Röhre eine Mischung gleicher Raumtheile Methan und Luft. Nach dem Passiren der Contactmasse wird das Reactionsproduct gekühlt, durch Wasser gewaschen, wieder mit demselben Raumtheil Luft gemischt, durch eine zweite Röhre mit dunkelrothglühender Contactmasse geleitet, gekühlt, gewaschen, und dieses Verfahren so lange fortgesetzt, bis das Gemisch kein Methan mehr enthält. Aus dem Waschwasser wird auf bekannte Weise der Methylalkohol und der Formaldehyd gewonnen. Statt reinen Methans können auch methanhaltige Gasgemische verwendet werden. D. R.-P. 109014. G. Glock, Berlin[2]).

Vergleichende Untersuchung über die Schärfe von Formaldehydreactionen; von B. M. Pilhashy[3]). Um festzustellen, welches der gebräuchlichen Reagentien auf Formaldehyd das zuverlässigste sei, hat der Verfasser eine Reihe Untersuchungen angestellt, wobei er zu folgenden Ergebnissen gelangte. — 1. Schiffs Reagens. Die meisten Aldehyde geben mit Fuchsinlösung, welche durch schweflige Säure entfärbt ist, eine Violettfärbung. Diese kann aber durch den Sauerstoff der Luft hervorgerufen werden oder beim Erwärmen der zu untersuchenden Flüssigkeit mit dem Reagens eintreten, ohne dass ein Aldehyd vorhanden ist. — 2. Phenol und Schwefelsäure. Die meisten Adelhyde geben beim Schichten mit sehr verdünnter Phenollösung und Schwefelsäure eine scharlachrothe Zone, welche beim Erhitzen in dunkelroth übergeht. — 3. Diazobenzolsulfosäure. Die meisten Aldehyde geben mit diesem Reagens in Gegenwart von freiem Alkali und Natriumamalgam sogleich oder innerhalb 20 Minuten eine intensiv violette Färbung, welche bei längerem Aufbewahren der Mischung oder auf Zusatz von Säure verschwindet. — 4. Nesslers Reagens. Acetaldehyd und Formaldehyd geben mit Nesslers Reagens einen Niederschlag; ein solcher entsteht auch mit Anilin. — 5. Dimethylanilin und Schwefelsäure. Nach Untersuchungen von Trillat soll dieses Reagens zum Nachweis von Formaldehyd allein dienen. Die

1) The St. Louis med. and Surg. Journ. Sept. 1899; durch Mnth. f. pr Derm. 1900, S. 172. 2) Chem.-Ztg. 1900, S. 197.
3) Journ. Amer. Chem. Soc. 1900. d. Chem. Ztg. 1900. Rep. 13.

Reaction soll in folgender Weise ausgeführt werden: Man mischt die zu untersuchende Flüssigkeit mit wenigen Tropfen Schwefelsäure und Dimethylanilin, erhitzt die Mischung eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade, macht dann alkalisch und erhitzt weiter, bis alles Dimethylanilin verflüchtigt ist, was leicht durch den Geruch wahrgenommen werden kann. Hierauf wird filtrirt und das Papier mit Essigsäure befeuchtet. Bei Gegenwart von Formaldehyd wird das Papier blau gefärbt, wenn man Bleisuperoxyd darauf streut. Der Verfasser lieferte den Nachweis, dass diese Reaction nicht auf die Gegenwart von Formaldehyd zurückzuführen ist, sondern dass sie regelmässig dann eintritt, wenn das Dimethylanilin nicht vollständig entfernt worden ist. — 6. Lebbins Nachweis. Mittelst dieses Verfahrens soll noch 1 Th. Formaldehyd in 10 Millionen Theilen Wasser nachweisbar sein. Nach den Erfahrungen des Verfassers liegt die Grenze bei 1:200000. — 7. Morphinchlorhydrat ist als Reagens auf Formaldehyd nicht empfindlich genug bei einer stärkeren Verdünnung als 1:1000. — 8. Phenylhydrazinchlorhydrat scheint das brauchbarste Reagens auf Formaldehyd zu sein. Man benutzt eine Lösung von 1 g Phenylhydrazinchlorhydrat und 1,5 g Natriumacetat in Wasser. Zu 1 cc der zu untersuchenden Flüssigkeit fügt man 2 Tropfen des Reagens und 2 Tropfen Schwefelsäure hinzu: bei Gegenwart von Formaldehyd tritt Grünfärbung ein. In einer Lösung 1:10000 oder 1:100000 wendet man 3 cc des Untersuchungsobjectes und 4 Tropfen Reagens mit 4 Tropfen Schwefelsäure an und erhitzt eine halbe Minute lang, um die Grünfärbung hervorzurufen. Bei einer Verdünnung 1:250000 erhält man in 3 cc auf Zusatz von 5 Tropfen Reagens und 5 Tropfen Schwefelsäure beim darauf folgenden Erwärmen während ungefähr 1 Minute innerhalb 3 Minuten eine schwache Grünfärbung, die aber nach Verlauf von 10 Minuten vollkommen deutlich erscheint. — 9. Rimini wendet Phenylhydrazinchlorhydrat mit Natriumnitroprussid und Natronlauge an: Auftreten einer Blaufärbung bei Gegenwart von Formaldehyd. Die Intensität der Blaufärbung richtet sich nach der vorhandenen Aldehydmenge. Das Blau geht bald in eine grüne, gelbe, hellbraune und rothe Färbung über. Die Grenze des Nachweises von Formaldehyd mittelst dieses Reagens scheint bei 1:1000000 zu liegen.

Ueber Aldehyd-Reactionen; von Utz[1]).

Ueber die Bestimmung des Formaldehydes. Bei der Bestimmung des Formaldehydes ist nach Jul. Wolff[2]) der Gehalt der zu untersuchenden Lösungen an Formaldehyd zu berücksichtigen. Bei concentrirten Formaldehydlösungen wendet Verf. das Verfahren von J. Blank und Finkenbeiner, das er etwas abänderte, an. 1 cc Formaldehydlösung wird in einem Becherglase sofort mit 10 cc dreifach Normal-Natronlauge versetzt und durch 15 cc

1) Apoth.-Ztg. 1900, S. 884.
2) Ztschr. f. Unters. der Nahr.- u. Genussm. 1900, S. 87.

12 Vol.-%igen Wasserstoffsuperoxyds, die man vorher auf 50 cc mit Wasser verdünnte, zu Ameisensäure oxydirt (der Säuregehalt des Wasserstoffsuperoxyds ist vorher zu ermitteln). Nach wiederholtem Umschütteln ist die Reaction in 10—15 Minuten beendet. Man giebt 5 bis 6 Tropfen Lackmustinctur hinzu und titrirt den Ueberschuss an Natronlauge mit Normal-Schwefelsäure zurück. Man kann auch 10 g der Formaldehydlösung abwägen, auf 50 cc verdünnen und 5 cc dieser Lösung wie oben behandeln. In Lösungen von unbekanntem Gehalte bestimmt man die Formaldehydmenge in 1 cc durch einen Vorversuch annähernd und untersucht dann die entsprechende Menge. — Zur Untersuchung verdünnter Formaldehydlösungen schlägt W. ein Verfahren vor, das auf der Trillat'schen Reaction beruht. Ein 50 cc-Fläschchen mit eingeschliffenem Stopfen beschickt man mit 1 cc Dimethylanilin, 1 cc Eisessig, giebt eine abgemessene Menge der zu untersuchenden Lösung hinzu, füllt mit Wasser möglichst voll, schüttelt um und condensirt durch Erwärmen auf etwa 60° 4—5 Stunden. Die Flüssigkeit bringt man in einen Destillationskolben, fügt einige Bimssteinstückchen, 4—5 Tropfen sehr verdünnter Phenolphthaleïnlösung und soviel Natronlauge hinzu, bis neutralisirt ist. Darauf destillirt man 30 cc zur Verjagung des Dimethylanilins ab, giebt 1 cc Essigsäure zum Rückstand, füllt auf ein bestimmtes Volumen auf, giebt mit Hülfe eines Tropfglases einige Tropfen einer Aufschlämmung von staubfeinem Bleisuperoxyd (4:1000) hinzu und vergleicht die entstehende Blaufärbung mit der Färbung genau ebenso behandelter Formaldehydlösungen von bekanntem Gehalte. — Bestimmung des Formaldehyds in Spirituosen. Bei Gegenwart grösserer Mengen von Alkohol, z. B. in Cognak, Tresterbranntweinen, Likören etc. darf man bei der Behandlung mit Dimethylanilin die Flüssigkeit nicht erwärmen. Man condensirt dann 20 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur. Die Vergleichsflüssigkeiten müssen dieselbe Menge Alkohol enthalten wie die zu untersuchende Lösung. Aethylaldehyd übt einen störenden Einfluss auf die Endreaction zum Formaldehydnachweis aus. Besonders zu bemerken ist noch, dass man Neutralisation und Destillation sofort nach der Condensation vornimmt, sonst tritt die Blaufärbung auch bei Abwesenheit von Formaldehyd auf.

Ein neues Verfahren *zur Bestimmung von freiem Formaldehyd* wie auch von dem als Methylen (CH_2) gebundenen Aldehyd haben Clowes und Tollens[1]) beschrieben. Dasselbe beruht darauf, dass beim Erwärmen von Formaldehyd und seinen Derivaten mit Phloroglucin und Salzsäure Condensation unter Ausscheidung von Phloroglucid $C_7H_6O_3$ erfolgt: $C_6H_6O_3 + HCOH = C_7H_6O_3 + H_2O$. Die Bestimmung wird ausgeführt, indem man die auf den Aldehyd oder Methylen zu untersuchende Substanz mit 5 cc Wasser und mit einem Gemisch von 15 cc Salzsäure vom spec. Gew. 1,19, 15 cc Wasser und etwas überschüssigem Phloroglucin 2 Stunden

1) Ber. d. D. chem. Ges. 1900. S. 2841.

lang auf dem Wasserbade bei 70—80° erhitzt. Scheidet das Filtrat bei dem Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure noch Phloroglucid aus, dann hat die Salzsäuremischung nicht zur Zersetzung des Methylenderivats genügt; in diesem Falle erhitzt man eine zweite Probe der Substanz mit 5 cc Wasser und darauf mit einem Gemisch von 10 bezw. 20 cc concentrirter Schwefelsäure, 10 cc Wasser und Phloroglucin in kleinem Ueberschuss.

L. Kohn[1]) berichtete über die *Einwirkung von Cyankalium auf aliphatische Aldehyde.* Cyankalium wirkt auf Formaldehyd sehr lebhaft ein. Trägt man festes KCN in käufliches Formaldehyd ein, so findet die Reaction unter starker Erwärmung statt, die ohne Kühlung bis zum Sieden des Wassers und zur Verkohlung des Reactionsproductes fortschreitet. Sorgt man für Abkühlung, so bleibt die Flüssigkeit farblos und stellt eine Lösung von glykolsaurem Kalium und Hexamethylentetramin vor. Der Process verläuft unter Anwendung entsprechender Mengen glatt nach der Gleichung: $10CH_2O + 4KCN + 2H_2O = (CH_2)_6N_4 + 4CH_2OK.COOK$. Der Mechanismus dieser auffälligen Reaction ist noch nicht aufgeklärt. Verf. will auch noch Versuche anstellen, ob die Reaction, da sie nach dem Verhältnisse $10CH_2O : 4KCN$ glatt verläuft, zur Gehaltsbestimmung von Formalinlösungen verwerthet werden kann.

Ueber die Wirkung des Formaldehyds auf den Blutfarbstoff theilt Sieradzki[2]) mit, dass schwache Formaldehydlösungen Hämoglobin in Methämoglobin, starke in saures Hämatin verwandeln; neutralisirtes Formalin giebt selbst in concentrirter Lösung nur Methämoglobin. Durch Alkohol wird in den Methämoglobinlösungen unter Bildung von neutralem Hämatin eine rothe Farbe hervorgerufen; in den sauren Hämatinlösungen wird die Farbe nicht verändert.

Ueber die Einwirkung von Formaldehydlösung auf Calciumcarbid. Um das Acetylen langsam und regelmässig zur Entwicklung zu bringen, sind schon verschiedene Vorschläge gemacht worden. So verwendet man unter Anderem Salzlösungen, Aceton, Alkohol etc. Wie Vanino[3]) gefunden hat, lässt sich die gleiche Wirkung auch mit einer Formaldehydlösung erzielen. Ein Zusatz von 1 Vol. Formalin zu 8 Vol. Wasser hemmt die Acetylenentwicklung wesentlich, bei Anwendung von 40 %iger Lösung hört sie nahezu vollständig auf.

Formaldehydbisulfit, erhalten durch Eindampfen einer wässrigen Lösung von Natriumbisulfit und Formaldehyd bis zur Krystallisation, wird als Antisepticum empfohlen[4]).

Desinfection mit Formaldehyd. Lässt man auf eine Mischung von polymerem Formaldehyd, z. B. Paraformaldehyd, und gebranntem Kalk, welches Gemisch auch in Form gepresster Stücke verwendet werden kann, Wasser einwirken, oder löscht man ge-

---

1) Monatsh. f. Chem. 1899, 20, 903 2) Chem.-Ztg. 1900, 774.
3) Pharm. Centralh. 1900, S. 666. 4) L'Union pharm. 1900, No. 6

brannten Kalk mit einer wässerigen Formaldehydlösung ab, so wird durch die erzeugte Wärme nicht nur Formaldehydgas entwickelt, sondern es entweicht auch ein grosser Theil des überschüssig beigefügten Wassers als Dampf. Dadurch wird der zu desinficirende Raum rasch mit der erforderlichen Formaldehydmenge angefüllt und ihm gleichzeitig eine grosse Menge Wasserdampf zugeführt. Das Verfahren bedarf zu seiner Ausführung weder einer besonderen Vorrichtung noch einer eigenen Heizquelle, es ermöglicht die genaue Dosirung des Desinfectionsmittels und verursacht nur geringe Kosten. D. R. P. 107244. Chem. Fabr. auf Act. vorm. E. Schering, Berlin[1]).

Ueber die Desinfection mit Carboformal-Glühblocks; von Dieudonné[2]). Die zahlreichen Desinfectionsversuche mit Formaldehyd in den letzten Jahren haben ergeben, dass bei Verwendung von mindestens 2 bis 2,5 g Formaldehyd pro Cubikmeter Raum und bei mindestens 7stündiger Einwirkung der Formaldehyddämpfe eine Abtödtung der oberflächlich gelegenen Bacterien erzielt wird, vorausgesetzt, dass der zu desinficirende Raum gründlich mit Wasserdampf gesättigt wird. Diese Forderung wurde durch eine Reihe mehr oder weniger einfacher Apparate erfüllt, mittels deren es gelingt, die notwendigen Mengen von Formaldehyd und gleichzeitig die entsprechenden Mengen von Wasserdampf zu entwickeln. In jüngster Zeit wurde ein neues Desinfectionsverfahren empfohlen mittels Carboformal-Glühblocks, welche es ermöglichen, auch ohne besonderen Apparat grössere Formaldehydmengen zu entwickeln. Es sind dies Brikettes, welche in ihrem Kern eine bestimmte Menge (50 g) festen Paraformaldehyds enthalten. Werden diese Brikettes mit einem Streichholz angeglüht, so glimmen sie weiter und entwickeln genug Hitze, um den Paraformaldehyd in Formaldehydgas zu verwandeln, ohne jedoch eine Entzündung zu bewirken. Es ist sorgfältig darauf zu achten, dass der Block nur glüht, nicht flammt: der feste, in dem Kern enthaltene Paraformaldehyd, ist nämlich brennbar; er soll aber nicht verbrennen, sondern nur vergasen. Falls durch unachtsames Anglühen des Blocks eine Flamme entstehen sollte, wird dieselbe mit dem Munde ausgeblasen. In der Praxis werden die angeglühten Blocks je einer auf je eine Hälfte der Blechdose, in denen sie verpackt sind, gelegt und so an verschiedenen Stellen des Zimmers vertheilt, weil dadurch eine schnellere Luftmischung erzielt wird. Verf. hat mit dieser Desinfectionsmethode Versuche angestellt, die recht befriedigend verliefen. Die nothwendige Befeuchtung des Zimmers wurde anfangs durch das Ausgiessen eines Eimers warmen Wassers auf den Fussboden des Zimmers zu erreichen gesucht, doch zeigte bereits der erste Versuch, dass dieses Verfahren der Luftbefeuchtung ungenügend war. Verf. hat deshalb nach einer anderen einfachen Methode zur gründlichen Be-

---

1) Chem.-Ztg. 1900, S. 200.
2) Münch. med. Wchschr. 1900, S. 1456.

feuchtung des zu desinficirenden Raumes gesucht und fand, dass man den Zweck am besten erreicht durch Uebergiessen von rothglühend gemachten Ziegelsteinen mit kochendem Wasser. Man macht hierzu in einem Küchenheerd einen in etwa 2 bis 3 Stücke zerschlagenen Ziegelstein rothglühend, wozu je nach der Stärke des Feuers 15 bis 30 Minuten erforderlich sind. Dann giesst man etwas kochendes Wasser in einen Eimer, und zwar nur soviel, dass der Boden des Gefässes bedeckt ist, legt hierauf die glühend gemachten Ziegelsteine mittels einer Kohlenschaufel hinein und begiesst dieselben ganz langsam mit kochendem Wasser. In wenigen Minuten ist der ganze Raum mit Wasserdampf gefüllt. Ein Ziegelstein und 2 Liter Wasser genügen zur Befeuchtung eines Raumes bis zu 80 cbm, für grössere Räume sind mehr Ziegelsteine und Wasser zu verwenden. In dem so behandelten Zimmer lässt man alsdann 7 Stunden die aus Glühblocks entwickelten Formaldehyddämpfe einwirken und leitet hierauf Ammoniak ein. Mit 2 bis 2,5 g Formaldehyd pro Cubikmeter lässt sich auf diese Weise eine gründliche Oberflächen-Desinfection erzielen. Natürlich beschränkt sich die Verwendbarkeit auch dieser Methode, ebenso wie bei den anderen Formaldehyd-Desinfectionsverfahren auf eine bestimmte Anzahl von Krankheiten, insbesondere Diphtherie, Scharlach, Tuberkulose, Masern und Influenza. Es sind dies aber, wie Flügge mit Recht hervorhebt, mindestens 90 % aller Krankheiten, bei denen eine Desinfection nöthig ist.

Mit dem Namen *Aniodol* bezeichnet Sedan[1]) ein neues Antisepticum, das aus einer Lösung von Paraformaldehyd in Glycerin und einem Derivat der Allylreihe besteht. Letztere Verbindung verhindert die coagulirenden Wirkungen des Paraformaldehyds auf die Eiweissstoffe. Aniodol ist ein energischer Bacterientödter und wirkt als solcher in 1 %iger Lösung, es sterilisirt eine Lösung 1 : 10000. Ausserdem besitzt Aniodol stark desodorirende Eigenschaften. Es kann sowohl zur Wundbehandlung als auch in der Geburtshülfe benutzt werden. Gewöhnlich benutzt man Lösungen von 1 : 4000, doch können auch stärkere angewandt werden, jedoch nicht stärker als 1 : 2000. Für Instrumente wählt man eine Lösung von 1 : 500. Als Injection 1 : 3000 wirkt es ganz ausserordentlich gegen die Gonococcen.

A. Domergue hat das *Verhalten des Aniodols gegen Reagentien* untersucht und gab über die Ergebnisse seiner Untersuchungen folgendes bekannt. Das Aniodol kommt in Form einer 1 %igen Lösung in den Handel; dieselbe ist farblos, klar und besitzt einen schwachen Knoblauchgeruch, der aber beim Verdünnen der Lösung völlig verschwindet. Das specifische Gewicht beträgt bei 15° C. 1,003. Chlorbaryum ruft in der mit Salzsäure angesäuerten Lösung eine schwache weissliche Trübung hervor. Eisenchlorid verändert bei gewöhnlicher Temperatur die Lösung nicht, beim Erhitzen entsteht eine gelbrothe Färbung. Quecksilberchlorid

1) Rép. de Pharm. 1900, 169.

erzeugt einen weissen Niederschlag, dessen Entstehung durch Wärme beschleunigt wird. Bleiacetat bewirkt eine Braunfärbung der Lösung. Fehling'sche Lösung wird durch Aniodol reducirt. Silbernitrat verändert bei gewöhnlicher Temperatur die Lösung nicht, beim Erwärmen unter Zusatz von etwas Ammoniak tritt Reduction ein, und es entsteht ein Silberspiegel. Anilinbisulfit (Schiff'sches Reagens) wird durch einen Tropfen Aniodol roth gefärbt. Kaliumpermanganatlösung wird durch Aniodol rasch entfärbt; jeder cc Aniodol erfordert bis zur bleibenden Rothfärbung 11,5 cc n/10-Kaliumpermanganatlösung. 10 cc der 1 %igen Aniodollösung reduciren beim Kochen am Rückflusskühler mit n/10-Silbernitratlösung ungefähr 1 cc dieser Lösung. Bromwasser wird durch Aniodol entfärbt; fügt man zu der Mischung mit Bromwasser Salzsäure und Chlorbaryum hinzu, so entsteht ein Niederschlag von Baryumsulfat. Das Aniodol enthält Schwefel in organischer Bindung. Die quantitative Bestimmung desselben ergab 0,0052 %.[1])

Darstellung von Chloralhydrat; von Besson[2]). Ein neues continuirliches Fabrikationsverfahren von Chloral beschrieb Besson auf dem internationalen Congress für angewandte Chemie in Paris. Der bereits chlorirte Alkohol wird mit einem Chlorstrome behandelt. Das überschüssige Chlor durchstreicht einen Colonnenapparat mit Bleiplatten, über den Alkohol rieselt, der chlorirt in den ersten Apparat zurückkehrt. Die gewonnene Flüssigkeit enthält etwa 98 % Chloralhydrat; ihre Reinigung geschieht noch durch Behandlung mit Schwefelsäure und durch Destillation über Natriumcarbonat. Ob sich dieses Verfahren auch zur Bereitung von Chloroform im Grossen eignet, bleibt abzuwarten.

Der Schmelzpunkt von Chloralhydrat wird vom D. A.-B. bekanntlich zu 58° C. angegeben. Die Angaben anderer Pharmakopöen schwanken zwischen 46 und 57°. Diese Verschiedenheiten sind nach L. Wolf[3]) auf Dissociationserscheinungen zurückzuführen, denn seinen Erfahrungen nach existirt im geschmolzenen Zustande nur eine Modification von Chloralhydrat. Der Schmelzpunkt von undissociirtem Choralhydrat liegt nach Wolf oberhalb 72°.

Quantitative Prüfung von Chloralhydrat auf Alkoholat. Das D. A.-B. verlangt bekanntlich, dass das Chloralhydrat frei von Chloralalkoholat sei. Den diesbezüglichen Reinheitsnachweis lässt es (qualitativ) durch die bekannte, in ihrer jetzigen Fassung nicht sehr zuverlässige Entzündungsprobe führen. Der Commentar zur österreichischen Pharmakopöe enthält eine von Victor Meyer und H. Haffter[4]) ausgearbeitete quantitative Untersuchungsmethode, nach welcher die Menge Normalnatronlauge bestimmt wird, die nöthig ist, um eine gewogene Menge Chloralhydrat zu zersetzen. Nach der Gleichung $CCl_3CH(OH)_2 + NaOH = CHCl_3$

1) Rép. de Pharm. 2) Ztschr. f. angew. Chem. 1900, S. 915.
3) Chem. Centralbl. 1900, I, 757. 4) Monatsh. f. Chem. 1900, I.

$+ HCO_2Na + H_2O$ brauchen 100 Th. reinen Chloralhydrats 24,17 Th. NaOH zur völligen Zersetzung; ein Mehr- oder Minderverbrauch würde auf vorhandene Verunreinigungen hinweisen. Ein geringerer Verbrauch würde z. B. auf Verunreinigungen durch Chloralalkoholat, von dem 100 Th. schon durch 20,67 Th. NaOH zersetzt werden, hindeuten. Die Methode ist aber noch ziemlich unbestimmt, da auch andere Beimengungen die Abweichung bewirken können. Man gelangt jedoch zu sicheren Resultaten, wenn man sich der sogen. Zeisel'schen Methoxylbestimmungsmethode bedient. Dieselbe beruht bekanntlich auf der Thatsache, dass Körper, welche in ihrem Moleküle durch Sauerstoff gebundene Methyl- oder Aethylgruppen enthalten, dieselben beim Kochen mit Jodwasserstoff als Methyl- bezw. Aethyljodid, das dann leicht quantitativ bestimmt werden kann, abspalten. Vergleichende Versuche, welche Fr. Schmidinger angestellt hat, ergaben mit dieser Methode sehr gute Resultate, auch traten bei Anwendung derselben keine störenden Nebenreactionen auf. Es erscheint daher die Methoxylbestimmungsmethode für die Alkoholatsbestimmung im Chloralhydrate als gut verwendbar. Zur Ausführung einer derartigen Bestimmung wird es in der Regel genügen, 1—2 g des zu untersuchenden Chloralhydrats in Angriff zu nehmen.

Ueber „Dormiol“ (Dimethylaethylcarbinolchloral); von G. Fuchs[1]). Vortrag, gehalten auf der Naturforscherversammlung zu Aachen.

Ueber eine Reaction des Akroleïns und einiger andere Aldehyde berichtete L. Levin[2]). Mischt man Piperidin mit einer Lösung von Nitroprussidnatrium, so entsteht auf Zusatz von Akroleïn eine enzianblaue Färbung, die bei 1:1000 noch rein blau, bei 1:2500 grünlich-blau ist und bei 1:3000 die Reactionsgrenze erreicht. Die blaue Farbe wird durch Ammoniak violett, durch Natronlauge rosa-violett, dann rostfarbig, durch Mineralsäuren rostbraun. Die Reaction kommt auch anderen Aldehyden zu, so dem Acetaldehyd (stark empfindlich), Paraldehyd, Propionaldehyd, Zimmtaldehyd, (geringe Empfindlichkeit); nicht dem Formaldehyd, Benzaldehyd, Salicylaldehyd u. a.

Die Haltbarmachung von Akroleïnlösungen, welche als Desinfectionsmittel den Formaldehydlösungen überlegen sind, geschieht nach einem Patente für Kalle & Co[3]) durch Zusatz von 1 g Schwefligsäureanhydrid oder 2 g schwefligsaurem Calcium zu 100 g Akroleïn; Disakrylbildung tritt dann nicht ein.

Ueber die Giftwirkungen des Akroleïns berichtete L. Lewin[4]). Zu den Versuchen diente ein gereinigtes Präparat von 52,4° Siedepunkt. Es wirkt local reizend auf Schleimhäute und Wunden, auf unverletzte Epidermis nicht. Bei Kaltblütern ruft es starke

1) Pharm. Centralh. 1900, S. 890.
2) Ber. d. D. chem. Ges. 1899, 3888.
3) Chem. Ztg. 1900, 876. 4) Chem. Ztg. 1900, Rep. 50.

Contraction des Herzventrikels und Lähmung der motorischen und sensiblen Nerven hervor, beim Warmblüter durch subcutane Injection oder Einathmung katarrhalische Reizung der Schleimhäute und pneumonische Processe in der Lunge. Ferner findet eine Erweiterung der peripheren Blutgefässe ohne Beeinflussung des Herzens statt. Die tödtliche Dosis für Kaninchen beträgt 0,15 bis 0,2 g auf 1 kg. Das Akroleïn wird theilweise durch die Lungen wieder ausgeschieden.

Ueber das Methylnonylketon; von H. Carette[1]). Mit dem Namen „Methylnonylketon" wird bekanntlich ein aus dem Rautenöl durch fractionirte Destillation isolirbares Keton bezeichnet, das synthetisch durch trockene Destillation eines Gemisches von kapronsaurem und essigsaurem Kalk dargestellt werden kann. Das auf dem ersten Wege gewonnene Methylnonylketon wird zur weiteren Reinigung mit Ammoniumbisulfit behandelt und die in Form perlmutterglänzender Krystalle erhaltene Doppelverbindung durch einfaches Erhitzen mit Wasser auf dem Wasserbade wieder zerlegt. Das reine Keton siedet unter normalem (760 mm) Druck bei 226° (korr. 230,6°), unter 24 mm Druck bei 121—22° (korr. 122—23°). Das Oxim des Methylnonylketons $\frac{CH_3}{C_9H_{18}}\rangle C:NOH$ krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Form langer Prismen, die bei 46° schmelzen.

f. Säuren der Formeln $CnH_{2n}O_3$, $CnH_{2n-2}O_2$, $CnH_{2n-2}O_4$ etc.

Darstellung von Milchsäure. Die Erzeugung von Milchsäure aus stärke- und zuckerhaltigen Substanzen beruht auf der Verwendung von verzuckernden und Milchsäuregährung hervorrufenden Mucedineen, wie z. B. des sogenannten „Lactomyces", allein oder in Verbindung mit gewöhnlichen Milchsäurefermenten, oder auf der Verwendung von gewöhnlichen verzuckernden Mucedineen in Verbindung mit Milchsäurefermenten oder mit „Lactomyces". Man stellt eine Würze her durch Erhitzen stärkehaltiger Stoffe, wie Getreide, Kartoffeln, Stärke etc. und Verflüssigen derselben mittelst einer kleinen Menge Malz, Säure oder dergl. Zur Neutralisation der entstehenden Milchsäure wird Kalk zugesetzt. Das Gemisch erhitzt man zur Zerstörung der Keime in einem geschlossenen Gefässe und lässt es sodann in aseptisch verschlossene sterilisirte Bottiche fliessen. Man setzt eine reine Lactomyces-Cultur hinzu und rührt das Gemisch bei etwa 35° C. um. Wenn die Verzuckerung vollendet ist, wird etwas Milchsäureferment hinzugefügt. Die erhitzte Würze wird darauf in besondere Bottiche abgegossen, in welchen das gebildete Calciumlactat auskrystallisirt. Die Krystalle behandelt man, um die Milchsäure freizumachen,

1) Journ. de Pharm. et de Chim. (6) 10, 255—56.

in gewöhnlicher Weise mit Schwefelsäure. Wenn man eine gewöhnliche verzuckernde Mucedinee anwendet, so muss man das Milchsäureferment in beträchtlicher Menge einsäen und die Gährungsdauer verlängern. Auch kann man zuckerhaltige Würzen aus Glykose und technischer Maltose oder Gemische dieser Würzen mit stärkehaltigen Würzen verwenden. Das verzuckernde und Milchsäure bildende Ferment „Lactomyces" kann dargestellt werden, indem man Blatttheile von Rumex acetosella auf einen Nährboden bringt, welcher aus Hefenwasser und Glykose besteht und auf 28° C. gehalten wird. Zum Besäen eines Bottichs bereitet man sich eine Cultur, indem man zu angefeuchteter und sterilisirter Stärke etwas von einer Lactomyces-Cultur, die auf sterilisirter Bierwürze dargestellt wurde, giebt und dieselbe 3 bis 4 Tage lang bei 28° C. hält, bis sie mit Lactomyces in vollem Wachsthum bedeckt ist. Die Cultur wird dann vorsichtig zu der im Bottich befindlichen Würze gegeben, wobei eine Verunreinigung durch andere Keime zu vermeiden ist. (Engl. Pat. 13439)[1].

Untersuchungen von K. Morishima[2]) über das Vorkommen der *Milchsäure im thierischen Organismus* mit Berücksichtigung der Arsenvergiftung führten zu folgenden Ergebnissen. Die Fleischmilchsäure bildet einen constanten Bestandtheil der frischen normalen Leber, der Nieren, der Magendarmwand und des Blutes. Die Milchsäure der Leber erfährt post mortem eine Zunahme, wahrscheinlich auf Kosten des Glykogens. Die Hauptmenge der gebildeten Milchsäure ist aber Gährungsmilchsäure. Intra vitam vermehrt sich die Milchsäure auch bei der Arsenvergiftung. Aber hier wird nur Fleischmilchsäure und nie Gährungsmilchsäure angetroffen.

Calciumlactophosphate des Handels. Bekanntlich sind die Calciumlactophosphate des Handels keine einheitlichen Körper, sondern Gemische von phosphorsaurem und milchsaurem Kalk. Es befinden sich sowohl teigige wie trockene Präparate im Handel. Nach den Untersuchungen von Astruc[3]) enthält das teigige Product 65,28 bis 74,70 % Wasser, das trockene 20 bis 51,67 %. Behufs Bestimmung wurde der phosphorsaure Kalk mit molybdänsaurem Ammonium ausgefällt und in pyrophosphorsaures Magnesium übergeführt. Das teigige Product enthält 1,03 bis 3,29, das trockene 0,97 bis 15,93 %, demnach ist der Hauptbestandtheil obigen Präparates milchsaurer Kalk.

Acidum oleinicum. An Acidum oleïnicum purum und purissimum (frei von Linolsäure) des Handels machte Ditz[4]) die Beobachtung, dass sie bei mehrstündigem Trocknen bei 100° C. ungefähr 3½ % an Gewicht verloren. Eine Beobachtung Fahrion's, dass eine 3 Jahre alte Oelsäure purissimum einen Gehalt von 5,6 % unverseifbarer Sustanz enthielt, die zum Theil

1) Chem.-Ztg. 1900, S. 952. 2) Arch. exp. Pathol. u. Pharmakol. 1899, S. 217. 3) Rép. d. Pharm. 1900, 394.
4) Chem.-Ztg. 1900, 462.

bereits unter 100° C. flüchtig war, die Jodzahl 54 besass und bei der Verbrennung des von festen Antheilen befreiten, dünnflüssigen Theiles Zahlen gab, die mit den berechneten Werthen für Oelsäure gut übereinstimmten, veranlasste zu weiterer Prüfung. Es fand sich, dass bei einigen Proben älterer Oelsäure sich Unverseifbares, ungefähr 5 % nachweisen liess, ebenso wie in einer von renommirter Firma frisch bezogenen Probe. Ferner wiesen Erniedrigungen der Jodzahl und Säurezahl auf Polymerisationen und Anhydrisirung hin, welch letzteres ebenfalls durch ein starkes Steigen der Aetherzahl bei andauerndem Trocknen angezeigt wurde. Weitere Versuche ergaben, dass beim Erhitzen der Oelsäure auf 135° C. grössere Mengen von Unverseifbarem nicht neu gebildet werden. Versuche über den Einfluss des Luftsauerstoffs auf die durch Erhöhung der Aetherzahl angedeutete Anhydridbildung ergaben, dass bei 100° C. unter Luftabschluss eine Anhydridbildung nicht stattfindet. Das Unverseifbare stellte sich als ein hellgelbes, dünnflüssiges, in 95 %ig. kaltem Alkohole unlösliches Oel dar. Der grösste Theil desselben war in absolutem Alkohol löslich. Die Jodzahl des löslichen Theiles ist weit höher, als die des Unlöslichen, nämlich ca. 73, während die Jodzahl des gesammten Unverseifbaren ca. 54 ist. Beim Trocknen im Vacuumexsiccator, bei 80° C. im Lufttrockenschrank findet stetige Gewichtsabnahme statt, durch Oxydation sinkt die Jodzahl auf 31. Mit Wasserdampf geht der unter 100° C. flüchtige Theil des Unverseifbaren nicht über. Eine frisch hergestellte Oelsäureprobe (purissimum, linolsäurefrei) enthielt kein verseifbares Anhydrid, und 8,7 % Unverseifbares. Die Elementaranalyse ergab weit mehr Kohlenstoff, als der Formel für Oelsäure entspricht und weniger Sauerstoff. Es scheint aus Kohlenwasserstoffen, untermischt mit Lactonen zu bestehen, bildet sich nicht erst beim Lagern aus Oelsäure, sondern entweder durch die Darstellungsoperation, oder wird durch diese nur nicht entfernt.

Eunatrol, chemisch reines Natriumoleïnat $(C_{18}H_{33}O_2)Na$, eine gelblich-weisse, in Wasser lösliche Masse ohne unangenehmen Beigeschmack, wird in Dosen von zweimal 1 g pro Tag angewendet, um den Gallenfluss anzuregen. Seine Wirkung beruht nicht auf einer Reizung der Magendarmschleimhaut und dadurch vermehrter Peristaltik, denn auch nach subcutaner Injection erfolgt die Wirkung, sondern offenbar darauf, dass es, in die Leber gelangend, dort die Leberzellen zu vermehrter Thätigkeit anregt. Reizungen der Harnorgane und des Darmes zu wesentlich verstärkter Thätigkeit wurden nicht beobachtet. Vor ähnlich wirkenden Mitteln, wie Natriumsalicylat und gallensauren Salzen, hat es den Vorzug, eine stärkere Wirkung zu besitzen und monatelang ohne Belästigung gegeben werden zu können. Eunatrol scheint günstiger zu wirken, wie das sonst bei Gallensteinbeschwerden verordnete Einnehmen von Olivenöl. Die Schmerzen nehmen zunächst ab und verschwinden schliesslich ganz. Von den Vereinigten Chininfabriken Zimmer & Co., Frankfurt a. M.,

wird das Eunatrol sowohl in Substanz, als auch als mit Chokolade überzogene Pillen zu 0,1 g und 0,25 g in den Handel gebracht[1]).

Al. Albitzky[2]) lieferte Beiträge zur Kenntniss der *Isomerieverhältnisse der Oel-, Elaïdin-, Eruca- und Brassidinsäure.* Es wurden zunächst die Chloroxysäuren dargestellt und diese darauf der Einwirkung von Alkalien und anderen Reagentien unterworfen. Es ergab sich, das sich die Chloroxystearinsäure aus Oelsäure nur unter dem Einflusse von Alkalien isomerisirt. Die Umwandlung in die Dioxysäure geht entweder unmittelbar bei der Einwirkung von KOH vor sich oder mittelbar bei der Einwirkung von $Ba(OH)_2$, wobei ein Zwischenproduct, die Glycidsäure, auftritt. Beim Uebergange aber in die Dioxysäure infolge der Einwirkung von Silberoxyd oder durch die entsprechende Zerlegung des Acetylesters wird ein normales Product erzielt. Anders verhält sich die Chloroxystearinsäure aus Elaïdinsäure. Sie isomerisirt sich allerdings vollständig bei der Einwirkung von Alkalien, stellt man aber Dioxystearinsäure dar, indem man zunächst erstgenannte Säure in den Monoacetylester überführt und hieraus die Dioxystearinsäure gewinnt, so erhält man zwei Dioxystearinsäuren. Es ist somit die Chloroxystearinsäure aus Elaïdinsäure weniger beständig als die aus Oelsäure, da sie schon durch Einwirkung verhältnissmässig schwacher Reagentien in ihr Stereoisomeres übergeht. Andererseits ist die Elaïdinsäure beständiger als die Oelsäure; denn bei Einwirkung von schwefliger Säure auf Oelsäure wird mehr Elaïdinsäure erzielt, als bei der umgekehrten Reaction Oelsäure. — Die aus Brassidin-, Isoöl- und Isoerucasäure dargestellten Chloroxysäuren waren wenig zufriedenstellend, sodass von einem Studium derselben abgesehen wurde.

Darstellung von Oxalsäure (D. R.-P. No. 111078 für M. Goldschmidt in Köpenick bei Berlin). Man stellt Alkalioxalate durch Erhitzen eines Gemisches von Formiaten der Alkalien mit deren Carbonaten dar. Der Verlauf des Verfahrens ist der folgende: Natriumformiat zersetzt sich zu Natriumcarbonat, Kohlenoxyd und Wasserstoff; das gebildete Kohlenoxyd lagert sich sodann an das gebildete bezw. zugesetzte Natriumcarbonat unter Bildung von Oxalat an. Durch den Zusatz von Carbonat erreicht man, dass die Oxalatbildung aus Formiaten bereits bei 360° vor sich geht, während bisher hierzu eine Temperatur von 440° erforderlich war, wobei die Temperatur 360° schnell überschritten werden musste. Die Ausbeute wird auf diese Weise auf die theoretisch berechnete Menge erhöht.

Oxydation von Oxalsäure durch Kaliumpermanganat. Die ersten Tropfen Permanganatlösung, welche beim Titriren von Oxalsäure in diese hineinfallen, werden wesentlich langsamer entfärbt als die folgenden. G. v. Georgievicz und L. Springer[3]) erklären die raschere Wirkung der späteren Tropfen durch die

1) Pharm. Centralh. 1900, 788. 2) Journ. prakt. Chem. 1900, S. 65.
3) Chem. Centralbl. 1900, II, 4.

Gegenwart von Mangansulfat und haben beobachtet, dass auch die ersten Tropfen gleich schnell entfärbt werden, wenn der Oxalsäure vorher eine Spur Mangansulfat zugesetzt worden ist. Die Verf. nehmen an, dass das Permanganat auf Mangansulfat unter Bildung von Mangansuperoxyd wirke und dieses in Gegenwart von Schwefelsäure das eigentliche Oxydationsmittel sei. Denn in allen Phasen der Oxydation konnten die Verf. die Bildung eines Superoxydes beobachten, dessen Gegenwart durch die Abscheidung von Jod aus Jodkalium und die Gelbfärbung von Titanlösungen nachgewiesen werden konnte.

Bei der Titration der Oxalsäure mit Permanganat in Gegenwart von Salzsäure tritt ein Fehler auf, der durch Entwickelung von Chlor hervorgerufen wird. Dies kann nach Gooch und Peters[1]) vermieden werden, wenn man ein Mangansalz hinzufügt, und zwar genügt 1 g desselben, um Titration in mässigem Volumen (100 bis 500 cc) in Gegenwart von 5 bis 15 cc conc. Salzsäure mit oder ohne Zusatz von Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur genau und schnell ausführen zu können.

Ueber die Verwendbarkeit des normalen Natriumoxalates in der Titriranalyse sprach sich Sörensen[2]) sehr günstig aus. Alle Fehler, die aus Verunreinigung des Salzes durch Natriumcarbonat, saures Natriumoxalat, Chloride, Sulfate, Eisen und organische Verunreinigungen entstehen können, lassen sich bis auf $^1/_{10000}$ reduciren, so dass sie selbst bei höchst genauem Arbeiten ohne Belang sind. Die Herstellung geschieht am besten, indem reines Natriumcarbonat in so viel warmem Wasser gelöst wird, dass das gebildete Oxalat in der Wärme gelöst bleibt. Dann wird etwas weniger als die theoretisch nothwendige Menge Oxalsäure zugesetzt, auf $^1/_4$ des Volumens eingedampft und abgekühlt. Das ausgeschiedene Natriumoxalat wird auf ein Scheibenfilter filtrirt, pulverisirt und zweimal mit kaltem Wasser geschlämmt, dann 24 Stunden im Wassertrockenschrank getrocknet, in wenig warmem Wasser gelöst, auf $^1/_4$ eingedampft. Nun wird das Salz aufs Neue geschlämmt, filtrirt, zweimal gewaschen und getrocknet. Schliesslich wird es nochmals in möglichst wenig warmem Wasser aufgelöst und mit Weingeist gefällt, auf ein Scheibenfilter filtrirt, mit Weingeist geschlämmt, mit absolutem Alkohol gewaschen und dann getrocknet, zuerst im Wassertrockenschrank, dann bei 230° C. Da beim Sieden eine geringe Zersetzung der Oxalsäure unter Bildung von Kohlensäure, Natriumcarbonat und Natriumformiat stattfindet, so muss vor dem letzten Fällen mit Weingeist eine geringe Menge Oxalsäure zugesetzt werden.

Die Bestimmung und Trennung von Quecksilber als Mercurooxalat ist nach Peters[3]) sowohl volumetrisch, als auch gewichtsanalytisch möglich, da in Lösungen von Mercurosalzen durch Oxalsäure und die Oxalate der Alkalien das Quecksilber gefällt

1) Chem. Ztg. 1899, Rep. 263. 2) ebenda 1900, Rep. 199.
3) ebenda 243.

wird, während in Mercurisalzlösungen dies nicht der Fall ist. Bei der volumetrischen Methode wird die überschüssige Oxalsäure mit Kaliumpermanganat zurücktitrirt, bei der gewichtsanalytischen das gefällte Mercurooxalat nach dem Trocknen über Schwefelsäure gewogen. In Lösungen, welche 2 bis 5 % verdünnte Salpetersäure vom specif. Gewicht 1,15 enthalten, können Mercurosalze quantitativ von geringen Mengen Mercurisalzen getrennt werden. Sind ungefähr 0,12 g Quecksilber als Nitrat in 100 cc Wasser enthalten, so können 12 bis 20 % als Mercurisalze vorhanden sein, ohne dass die Genauigkeit der Bestimmung leidet. Bei doppelter Mercurosalzmenge darf nur die Hälfte des Mercurisalzes vorhanden sein.

Die Prüfung des Cerium oxalicum des Handels erscheint nach Mittheilungen von Power und Shedden[1]) sehr nothwendig, da sie feststellten, dass Ceroxalat deutscher wie englischer Herkunft bis zu 60 % fremder Oxalate enthielt. Der Cergehalt wurde hierbei dadurch ermittelt, dass eine gewogene Menge des Oxalats mit Ammoniumpersulfat in schwefelsaurer Lösung gekocht wurde. Nach beendigter Reaction fügt man Ferrosulfatlösung von bekanntem Titer im Ueberschuss hinzu, um das gebildete Cerisulfat in Cerosulfat umzuwandeln, und titrirt das überschüssige $FeSO_4$ zurück. Hierdurch erfährt man die Menge des vorher vorhanden gewesenen Cerosalzes. „Reines" Cerium oxalicum des Handels erwies sich hierbei als ziemlich frei von fremden Bestandtheilen, während die gewöhnlichen Handelssorten, wie bereits erwähnt, bis zu 60 % aus Lanthan- und Didymoxalat bestanden. Der Krystallwassergehalt des reinen Oxalats beträgt nach weiteren Versuchen der Verfasser nicht $9H_2O$, wie in den meisten Lehrbüchern angegeben ist, sondern $10H_2O$. Auch Lanthan- und Didymoxalat krystallisiren mit 10 Wasser, so dass die Formel für diese Oxalate lauten muss: $R_2(C_2O_4)_3 . 10H_2O$.

Den Gebrauch von Bernsteinsäure in der Alkalimetrie empfiehlt E. Petersen[2]) zur schnellen und sicheren Ermittelung des Gehaltes namentlich von Natronlauge und Barytwasser. Geprüft wurde die Methode folgendermaassen: Mit einer Normal-Chlorwasserstoffsäure, deren Gehalt durch Ausfällen mit Silbernitrat und Wägung des Chlorsilbers ermittelt worden war, wurde das Molekularvolumen von circa $^1/_2$-Normal-Barytwasser und von circa $^1/_2$-Normal-Natronlauge titrimetrisch mittelst Phenolphthaleïn festgestellt und diese Bestimmung dann mit so viel getrockneter und genau gewogener Bernsteinsäure wiederholt, dass in beiden Fällen ungefähr die gleiche Anzahl Cubikcentimeter der Basen gebraucht wurden. Die auf diese Weise in beiden Versuchsreihen berechneten Molekularvolumina der Laugen variirten auf 1000 cc nur um ein ganz Geringes, im Durchschnitt um 1,45 cc. Da die Bernsteinsäure im Handel in genügender Reinheit geliefert wird,

1) Chem. and Drugg. 1900, No. 1064.
2) Zeitschrift f. angew. Chemie 1900, 28.

vor der Benutzung nicht umkrystallisirt zu werden braucht, sondern nur, um die Feuchtigkeit zu entfernen, circa 1 Stunde bei 70° getrocknet werden muss, da sie sich ferner in pulverisirtem Zustande in Wasser leicht und schnell löst und beim Versetzen mit Natronlauge und Barytwasser vollständig klar bleibt, so dass der Uebergang zur schwachen Rosafärbung vorzüglich zu sehen ist, dürfte sie in der That zur Titerstellung von Normalsäuren gut geeignet sein.

Die Darstellung von Aepfelsäure aus Hippophaë rhamnoïdes empfiehlt Erdmann[1]), da diese gemeine Dünenpflanze grosse Mengen derselben enthält und ihre kiloweise Gewinnung ermöglichen würde. In dem Safte der goldgelben Beeren ist ausser dem rothgelben fetten Oele noch eine andere Säure enthalten, deren Abscheidung aus den Mutterlaugen des äpfelsauren Calciums nur schwer zu erreichen war, in Folge der Anwesenheit grosser Mengen Mannits. Sie schmolz unscharf bei ca. 150° C., konnte aber infolge Materialmangels nicht weiter untersucht werden.

Ueber die Malate und Tartromalate; von Ch. Ordonneau[2]). Die äpfelsauren Salze wurden aus dem rohen Calciumtartrat gewonnen, das seinerseits aus dem Destillationsrückstand der Weine stammt. Dieser rohe Weinstein ist ein Gemisch von Calciumtartrat und Calciumtartromalat. Calciummalat findet sich nur in den Destillationsrückständen von Weinen, die aus unreifen Trauben bereitet wurden. α-Calciumtartromalat $C_4H_4O_4Ca + C_4H_4O_5Ca + 6H_2O$ (bei 100°) krystallisirt in seidenglänzenden, langen Nadeln und wird durch Behandeln des rohen Calciumtartrats mit siedendem Wasser oder durch Mischen gleicher Gewichtstheile Weinsäure und Aepfelsäure, Sättigen des Gemisches mit NH_3 und Fällen der Lösung durch überschüssiges, auf einmal zugesetztes Calciumacetat gewonnen. 100 cc Wasser lösen bei 20° 0,27 g; in siedendem Wasser ist das Salz bedeutend leichter, aber unter partieller Zersetzung löslich. Das Salz ist ziemlich unbeständig und wird bereits durch schwache Essigsäure zersetzt. — α-Calciummalat $C_4H_4O_5Ca + 2H_2O$ (bei 100°), wird durch Behandeln des rohen Calciumtartrats mit einer siedenden Lösung von Weinsäure erhalten. Um das Salz völlig rein zu erhalten, wird es in das Dimalat überführt, dieses durch Umkrystallisiren gereinigt und durch Alkali zerlegt. — α-Wein-Aepfelsäure $C_4H_6O_6 + C_4H_6O_5$, entsteht beim Lösen von Weinsäure in einem Ueberschuss einer gesättigten, heissen Aepfelsäurelösung. Calciumacetat fällt aus einer mit NH_3 neutralisirten Lösung dieser Säure das α-Calciumtartromalat. — Calciumdimalat $(C_4H_5O_5)_2Ca + 3H_2O$, entsteht bei der Behandlung des rohen Calciummalats mit der berechneten Menge verdünnter H_2SO_4. 100 Theile Wasser lösen bei 20° 2,93 g des Salzes. Beim Erhitzen des Salzes mit der 10fachen Menge Wassers geht ersteres bei 50° in Lösung; die Lösung bleibt bei

1) Ber. d. D. Chem. Ges. 1899, 3351.
2) Bull. de la Soc. chim. de Paris (3) 21. 9—15.

ihrem Siedepunkt klar, beginnt aber beim Concentriren in dem Augenblick, wo nur noch die 7fache Menge Wasser vorhanden ist, einen Niederschlag abzuscheiden, dessen Menge mit wachsender Concentration der Flüssigkeit zunimmt. Diese Fällung besteht aus β-Calciummalat und löst sich auf Zusatz heissen Wassers nicht wieder auf. 20 g des Calciumdimalats bilden mit 50 g Wasser von 80° eine klare Lösung, die bei 90° sich zu zersetzen beginnt. — β-Calciummalat $C_4H_4O_5Ca + 2H_2O$ (bei 100°) erhält man durch Kochen von Calciumdimalat mit dem halben Gewicht Wasser. Dieses frisch bereitete β-Calciummalat bildet ein β-Calciumtartromalat $C_4H_4O_6Ca + C_4H_4O_5Ca + 6H_2O$ (bei 100°), welches in rhombischen Blättchen krystallisirt und bedeutend beständiger ist, als das α-Salz. Das β-Calciummalat geht beim Lösen in Salzsäure und Neutralisiren der Lösung mit NH_3 in das α-Salz über, welches sich in farblosen Krystallen aus der Flüssigkeit abscheidet und liefert bei der Behandlung mit verdünnter H_2SO_4 das gleiche Dimalat, wie das α-Salz. Dem β-Calciumtartromalat entspricht eine β-Wein-Aepfelsäure, die in Form farbloser, luftbeständiger Krystalle in der gleichen Weise, wie die α-Verbindung erhalten werden konnte. Es existiren demnach zwei neutrale, linksdrehende Calciummalate von der gleichen Zusammensetzung. Die dem β-Calciummalat entsprechende β-Aepfelsäure ist in der kalt bereiteten salzsauren Lösung des Malats enthalten, doch konnte sie nicht durch Einwirkung von H_2SO_4 auf das β-Calciummalat in analoger Weise, die die α-Aepfelsäure dargestellt werden. Das zu diesen Versuchen benutzte b-Calciummalat war freilich nicht frisch bereitet worden; nach der Beobachtung des Verfassers geht das β-Calciummalat im Laufe der Zeit in das α-Salz über. Die Bestimmung des Calciummalats in dem rohen Tartrat kann in folgender Weise ausgeführt werden. Man trägt 2 g des fein pulverisirten Tartrats in 100 cc siedendes Wasser ein, filtrirt nach einigen Minuten heiss ab, wäscht aus und dampft das Filtrat möglichst rasch auf ungefähr 20 cc ein. Man entfernt die Schale vom Feuer, setzt 2 cc Essigsäure (ev. weniger, wenn nur sehr wenig Malat vorhanden ist) hinzu und lässt unter Rühren erkalten. Man filtrirt den Niederschlag von Calciumtartrat ab, wäscht ihn aus, bis etwa 40 cc Filtrat entstanden sind, concentrirt letztere auf ca. 10 cc und setzt 75 cc 93 %igen Alkohols hinzu. Der Niederschlag von Calciummalat wird gesammelt, mit Alkohol gewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen. Die Differenz giebt das Gewicht des in den 2 g Ausgangsmaterial enthaltenen Calciumtartrats an. Die Methode giebt etwas zu hohe Resultate, weil das Calciumtartrat in Essigsäure ein wenig löslich ist und durch Alkohol nachher mit gefällt wird. Man kann den Fehler corrigiren, indem man das Filter nach dem Wägen mit Wasser auswäscht, in welchem sich nur das Malat löst. Man trocknet sodann das Filter von Neuem und zieht das Gewicht des auf dem Filter verbliebenen Tartrats ab. Man kann diese Methode auch zur Bestimmung der Aepfelsäure in grünen Weintrauben benutzen,

wenn man den vorher mit dem 3- bis 4fachen Volumen Wasser verdünnten Traubensaft in der Siedehitze mit Kalkmilch neutralisirt. Das Verfahren ist jedoch nicht anwendbar, wenn es sich um Weine handelt, deren Gummi und damit auch deren äpfelsaurer Kalk durch Alkoholzusatz gefällt wurde.

Ein neues technisches Verfahren zur Darstellung der Weinsäure wurde von G. Scarlatta[1]) vorgeschlagen. Dasselbe ermöglicht es, aus den Naturproducten direct Weinsäure zu erhalten, und die Nebenproducte wieder zu gewinnen. Scarlatta lässt Kieselfluorwasserstoffsäure auf den rohen Weinstein, der aus saurem weinsauren Kalium und weinsaurem Calcium besteht, einwirken und erhält so nach den Gleichungen: $2C_4H_5O_6K + H_2SiFl_6 = 2C_4H_6O_6 + K_2SiFl_6C_4H_4O_6Ca + H_2SiFl_6 = C_4H_6O_6 + CaSiFl_6$ Weinsäure und weinsaures Calcium, welche gelöst bleiben, während sich das kieselfluorwasserstoffsaure Kalium zum grossen Theile ausscheidet, da es nur 1 : 825 in Wasser löslich ist. Den Gehalt an weinsaurem Kalk ermittelt man durch Analyse, setzt die berechnete Menge Schwefelsäure (ein wenig im Ueberschuss) zu und concentrirt. Dann giesst man die klare Flüssigkeit vom Gyps, organischen Substanzen und letzten Resten des kieselfluorwasserstoffsauren Kaliums ab und bringt zur Krystallisation. Als Hauptnebenproduct erhält man also kieselfluorwasserstoffsaures Kalium; aus diesem regenerirt man mittelst Schwefelsäure die Kieselfluorwasserstoffsäure. Bezüglich der Apparate und Einzelheiten muss auf das Original verwiesen werden.

Kupferoxyd-Alkalitartrate. Im Anschluss an eine frühere Mittheilung berichtete Bullnheimer und Seitz[2]) über Kupferoxyd-Alkalimonotartrate. Dieselben entstehen im Allgemeinen entweder durch Auflösen von Cupritartrat in überschüssiger vierprocentiger Alkalilauge bei Vermeidung einer über 50° hinausgehenden Erwärmung oder durch etwa einstündiges Digeriren einer concentrirten neutralen Alkalitartratlösung mit der berechneten Menge Kupferhydroxyd bei mässiger Wärme auf dem Wasserbade. Vermischt man die auf die eine oder andere Weise erhaltene, klare, tiefblaue Lösung mit soviel einer Mischung aus gleichen Theilen Methyl- und Aethylalkohol, dass die dabei eintretende Trübung eben noch verschwindet, und bringt dann in einen mit Aetzkali beschickten Exsiccator, so bekommt man die betreffende Verbindung in kleinen, wohlausgebildeten Krystallen. — Kupferoxyd-Natriummonotartrat $C_4H_2O_6CuNa_2 + 2H_2O$ bildet kleine, hellblaue, fettglänzende Kryställchen, die sich in Wasser mit alkalischer Reaction leicht lösen. Beim Entwässern des Salzes geht die blaue Farbe in Olivengrün über. — Das ebenfalls dargestellte Linkstartrat verhält sich dem Rechtstartrate ganz ähnlich. Ein Kupferoxyd-Natriummonoracemat von der Formel $C_4H_2O_6CuNa_2 + 4H_2O$ ist bereits früher von Werther dargestellt

1) Monit. scientif. 1900, 360.
2) Ber. d. D. chem. Ges. 1900, S. 817.

worden. — Kupferoxyd-Kaliummonoracemat $C_4H_2O_6CuK_2 + 3H_2O$ wurde in Form kleiner, blauer, glänzender Krystalle dargestellt. Alle Versuche, das entsprechende Rechts- und Links-Kaliumtartrat darzustellen, scheiterten an der grossen Zersetzlichkeit dieser Verbindungen. Auch Rechts- und Linkslithiumtartrat konnten nicht erhalten werden, wohl aber das Kupferoxyd-Lithiummonoracemat $C_4H_2O_6CuLi_2 + 4H_2O$, welches kleine, seidenglänzende, himmelblaue Krystalle bildet.

Einwirkung von Natriumthiosulfat auf Tartarus stibiatus. Versetzt man eine Brechweinsteinlösung mit einer Natriumthiosulfatlösung und erwärmt die Flüssigkeit zum Sieden, so entsteht ein feurig-rother Niederschlag. Wenn beide Lösungen vor dem Versetzen kochend warm waren, erhält man einen dunkelbraunrothen Niederschlag, der, je länger er gekocht wird, eine desto dunklere Farbe annimmt. Das Filtrat giebt bei wiederholtem Erwärmen oder bei Zusatz von heissem Wasser wieder neue rothe Niederschläge. Dem erst erwähnten feurig rothen Niederschlag kommt nach Fr. Faktor[1]) die empirische Formel $SbSO_2$ zu, während die dunkelbraunen Niederschläge die Zusammensetzung Sb_2SO_4 und Sb_2SO_5 zeigten.

Ueber die Darstellung der Azelaïnsäure; von L. Maquenne[2]). Man verseift Ricinusöl durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge, verdünnt die Reactionsmasse mit heissem Wasser, fällt die Fettsäuren durch verdünnte H_2SO_4 aus, wäscht und trocknet sie. 30 g der auf diese Weise gewonnenen Ricinoleïnsäure werden in 200 cc 4%iger Kalilauge gelöst, die Lösung wird alsdann gelinde erwärmt und auf einmal in 1 Liter lauwarmes Wasser gegossen, welches 75 g Kaliumpermanganat enthält. Nachdem durch kräftiges Schütteln der Mischung, wobei eine bedeutende Temperatursteigerung eintritt, das Permanganat im Verlauf einer halben Stunde in Lösung gegangen ist, erhitzt man die Flüssigkeit auf einem Wasserbade, bis die rothe Farbe verschwunden ist und setzt dann in kleinen Portionen 90 g mit der gleichen Menge Wasser verdünnter H_2SO_4 hinzu. Sobald das Aufbrausen nachgelassen hat, filtrirt man den Niederschlag ab und concentrirt das Filtrat auf etwa 500 cc. Beim Erkalten fällt die Azelaïnsäure in schönen, durchsichtigen Blättchen aus, die durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt werden.

Japansäure. Geitel und van der Want[3]) haben im Japanwachs eine Säure von der Zusammensetzung $C_{20}H_{40}(COOH)_2$ aufgefunden, welche sie als „Japansäure" bezeichnen. Dieselbe bildet feine, weisse Blättchen, die bei 117 bis 118° C. schmelzen. Beim Erhitzen auf 200° C. soll die Säure in ein Keton von der Formel $C_{10}H_{20}.CO.C_{10}H_{20}$ übergehen, dessen Schmelzpunkt bei 82 bis 83° C. liegen soll.

1) Pharm. Post 1900, No. 16.
2) Bull. de la Soc. chim. de Paris (3) 21, 1061/62.
3) Chem. and Drugg. 1900.

Ueber ein niederes Homologes der Citronensäure; von Augustin Durand[1]). Zur Darstellung des nächstniederen Homologen der Citronensäure liess der Verf. nach dem Verfahren von Haller und Held auf die Natriumverbindung des Oxalessigesters $COOC_2H_5 . CO . CHNa . COOC_2H_5$, gewonnen aus 4 g Natrium nach den Angaben von Wislicenus, in ätherischer Lösung 9 g Cyankalium und 15 g reine Salzsäure einwirken. Wird nach 24 Stunden der Aether verjagt und der Rückstand, das Cyanhydrin von folgender Zusammensetzung: $COOC_2H_5 . C(OH)(CN) . CH_2 . COOC_2H_5$, mit der Salzsäure weiter erhitzt, so wird er zu der Säure $COOH . C(OH)(COOH) . CH_2 . COOH$ verseift. Letztere ist ein hellgelber, stark saurer Syrup, dessen Geschmack sehr an den der Citronensäure erinnert. Die Säure wird durch Kalkwasser nicht gefällt. Das Kalksalz krystallisirt mit $5^1/_2$ Mol. Wasser in weissen, glänzenden, warzenförmigen Krystallen. Das Zinksalz scheidet sich in der Form eines weissen Pulvers ab. Verf. hofft auf dem gleichen Wege noch zu anderen Homologen oder auch zu Isomeren der Citronensäure gelangen zu können.

Ueber die Oxydation der Citronen- und Aepfelsäure durch Permanganat; von G. Denigès[2]). Citronensäure geht bei gemässigter Oxydation durch Kaliumpermanganat fast quantitativ in Acetondikarbonsäure $COOH . CH_2 . CO . CH_2 . COOH$ über. Man giebt eine erkaltete Lösung von 10 g Citronensäure in 20 cc Wasser zu 100 cc einer ebenfalls abgekühlten 3 %igen $KMnO_4$-Lösung, hält während der reichlichen CO_2-Entwicklung die Masse auf niedriger Temperatur (höchstens 30—35°) und giesst die Flüssigkeit nach einigen Stunden, wenn sie nur noch schwach gelb gefärbt ist, in 100 cc siedend heisser Quecksilbersulfatlösung. Der gebildete weisse Niederschlag wird gewaschen, in Wasser suspendirt und durch H_2S zersetzt. Dem Filtrat kann man durch Aether die Acetondicarbonsäure leicht entziehen. Wird diese Säure nicht sofort in Form ihrer Quecksilberverbindung abgeschieden, so verliert sie Kohlensäure und verwandelt sich in Aceton. Lässt man andrerseits das Reactionsgemisch vier bis fünf Tage stehen und arbeitet man mit grösseren Mengen (etwa 90 g $KMnO_4$ und 300 g Citronensäure), so tritt eine Abscheidung von rosafarbenen, prismatischen, voluminösen Krystallen des Manganoxalats $C_2O_4Mn . 3H_2O$, vermischt mit kleinen, hexagonalen, weissen Krystallen des Manganoxalats $C_2O_4Mn . 2H_2O$ ein. — Wird Aepfelsäure in der Hitze mit Permanganat behandelt, so entsteht Acetaldehyd. Wird jedoch das Oxydationsmittel vorsichtig und nicht im Ueberschuss zugefügt, so tritt keine CO_2-Entwicklung auf, vielmehr wird dann nur die CHOH-Gruppe in die Ketongruppe umgewandelt und Oxalessigsäure $COOH . CH_2 . CO . COOH$ gebildet. Man kann die Gegenwart dieser Säure rasch durch Quecksilberacetat nachweisen, mit dem diese eine unlösliche Verbindung eingeht, während Aepfelsäure dadurch nicht gefällt wird. Auf diese Weise

1) Compt. rend. 128, 1525—27. 2) Compt. rend 130, 32/35.

kann noch 0,05 g Aepfelsäure in 1 Liter Wasser nachgewiesen werden, indem man zu der Lösung der Aepfelsäure den zehnten Teil 5 %iger Quecksilberacetatlösung und 1 cc reiner Essigsäure hinzufügt, filtrirt, zum Sieden erhitzt, vom Feuer entfernt und tropfenweise eine 2 %ige $KMnO_4$-Lösung zufliessen lässt. Jeder Tropfen ruft einen weissen Niederschlag der Quecksilberverbindung der Oxalessigsäure hervor.

g. Ester höherer Fettsäuren (Fette).

(siehe auch Abschnitt VI unter „Fette und Oele").

Vergleichende Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung des thierischen Fettes; von V. Henriques und C. Hansen[1]). Bei früheren Untersuchungen haben sowohl die Verff., als auch andere Forscher dargethan, dass das Nahrungsfett direct in dem Organismus abgelagert werden kann. In der vorliegenden Arbeit haben die Verff. untersucht, ob derjenige Unterschied, welcher bei früheren Untersuchungen in der Zusammensetzung des Fettes gefunden wurde, wenn es von verschiedenen Stellen des Körpers entnommen wurde, constant ist, und welche Schwankungen sich darin nachweisen lassen. Es wurde des Fett von Hunden, Pferden, Ochsen, Schweinen, Schafen, Gänsen, Kameelen, Seehunden und Delphinen untersucht und u. a. die Jodzahlen und in einzelnen Fällen die Erstarrungstemperatur für das Fett von verschiedenen Teilen des Körpers dieser Thiere bestimmt. Dadurch konnten sie beweisen, dass die chemische Zusammensetzung des Fettes sich von der Haut aus nach der Mitte des Körpers zu allmählich ändert. Dicht unter der Haut befindet sich das am leichtesten schmelzbare Fett, gegen die Mitte des Körpers hin das am schwersten schmelzbare, und zwischen diesen beiden Punkten giebt es viele allmähliche Uebergänge. Die Ursache dieses eigentümlichen Unterschiedes in der Zusammensetzung des Fettgewebes kann in dem Unterschiede der Temperatur des Gewebes gesucht werden. Die Fettstoffe, welche den niedrigsten Schmelzpunkt hatten, wurden an denjenigen Stellen gefunden, an welchen die Temperatur am niedrigsten war und umgekehrt.

Die Jodzahlen einiger untersuchten Fettte waren folgende:

	Hautfett	Nierenfett	Darmfett	Fett v. Gekröse	Bauchfett
Hundefett . . .	82,6	81,4	79,7	79,9	—
Pferdefett . . .	—	84,7	—	81,3	—
Ochsenfett . . .	51,8	—	—	39,8	—
Schaffett . . .	47,3	—	40,7	—	—
Schweinefett . .	65,5	52,9	49,3	—	—
Gänsefett . . .	81,3	—	—	—	73,7
Kameelfett . . .	38,7	—	32,6	—	—

Eisengehalt in Fetten, Oelen, Glycerin. Die dunkle Farbe von Fetten, Oelen, Roh-Glycerin wird nicht durch organische Verunreinigungen (Seifen, Fettsäuren, Theere usw.), sondern meistens

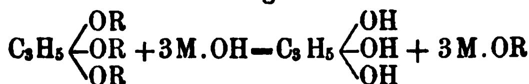
1) Oversigt ov. Videnskab. Selsk. Forhandl. 1900, 3., S. 225; durch Chem. Rep. 1900, S. 210.

durch Eisen bedingt, welches sich in Form von Eisenseifen oder sonstigen Eisenverbindungen darin gelöst vorfindet. Bei der ausserordentlichen Angreifbarkeit eiserner Geräthschaften durch Fettsäuren wird dem Eisen der Eintritt in die Fettmassen bei der Zubereitung wie bei der Aufbewahrung leicht gestattet. Es bilden sich zunächst fettsaure Eisenoxydulsalze, deren Umwandlung in Oxydsalze leicht vor sich geht. Durch geringe Mengen Schwefelsäure, auch durch Zusatz von basischen Körpern, wie Magnesia im Gemisch mit kohlensaurer Magnesia, werden die Eisensalze zersetzt und scheiden sich beim langsamen Erwärmen zugleich mit den entstandenen Magnesiaseifen ab. Es zeigt sich dann bald, dass die vorhandene Färbung von dem Eisen herstammte und das Glycerin oder die Fette nach der Abscheidung des Eisens nicht mehr dunkel gefärbt sind. Auch Schweineschmalz findet man häufig gelblich gefärbt; auch dies beruht auf ganz ähnlichen Verhältnissen [1]).

Das fette Oel des Quittensamens wurde von R. Herrmann [2]) mit folgenden Ergebnissen untersucht: Säurezahl 31,7, Köttstorfer'sche Zahl 181,75, v. Hübl'sche Jodzahl 113, Reichert-Meissl'sche Zahl 0,508, Hehner'sche Zahl 95,2. Das schwach trocknende Oel enthält eine flüssige, ungesättigte Säure von der Formel: $C_{17}H_{32}(OH)COOH$ (Acetylzahl 153,5, Verseifungszahl 186,3, Molekulargewicht nahe 282), ferner mindestens zwei verschiedene gesättigte Fettsäuren; die eine derselben ist Myristinsäure $C_{14}H_{28}O_2$. Die erwähnten Säuren sind zumeist als Glyceride im Oele vorhanden; es konnten 4,1 % Glycerin aus dem Oele erhalten werden.

Das optische Drehungsvermögen des Ricinusöls schwankt nach Untersuchungen von E. Dowzard [3]) zwischen 8,3 und 9,0° im 200 mm-Rohr. Leider ist nicht gesagt, ob das Oel nach rechts oder nach links dreht. Die optische Activität des Oeles beruht auf seinem Gehalt an Ricinolsäure, welche ein asymmetrisches C-Atom enthält. Verf. hat übrigens gefunden, dass fast alle erstarrenden fetten Oele schwach optisch activ sind, doch betrug die beobachtete Drehung niemals mehr als —0,5°.

Zur Theorie des Verseifungsprocesses. Die Verseifung der Triglyceride wird durch die allgemeine Formel:



$$C_3H_5\begin{cases}OR\\OR\\OR\end{cases} + 3M.OH = C_3H_5\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases} + 3M.OR$$

ausgedrückt, in welcher M ein einwerthiges Metallatom oder Wasserstoff bedeutet. Diese Gleichung stellt jedoch nur den Endzustand dar und beantwortet nicht die Frage, ob das Triglycerid gerade auch in 3 Moleküle Fettsäure und 1 Mol. Glycerin gespalten wird, oder ob die Umsetzung stufenweise erfolgt, so dass zunächst

1) Der Seifenfabrikant 1900, 386. 2) Arch. d. Pharm. 1899, 358.
3) Pharm. Journ. 1900, No. 1582.

Diglycerid, dann Monoglycerid gebildet wird, welches schliesslich in Fettsäure und Glycerin zerfällt. Lewkowitsch[1]) hat diese Frage im letzteren Sinne durch die Bestimmung der Acetylzahlen experimentell entschieden. Geht man z. B. vom reinen Tristearin aus und verliefe die Verseifung nach der alten Anschauung: $C_3H_5(OC_{18}H_{35}O)_3 + 3HOH = C_3H_5(OH)_3 + 3C_{18}H_{36}O_2$, so dass also nur Glycerin und Stearinsäure gebildet würden, so würde eine partiell verseifte Probe nach dem Auswaschen des Glycerins (und bei Anwendung von Alkali Zerlegung der bereits gebildeten Seife) nur aus unverseiftem Tristearin und Stearinsäure bestehen können, welche bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid keine Acetylgruppen aufnehmen würden. Die Acetylzahl müsste Null sein. Eine Anzahl von Bestimmungen hat jedoch gezeigt, dass Acetylgruppen aufgenommen werden und zwar im Verhältnis zum Verseifungsprocess stehend. Letzterer verläuft: Tristearin $C_3H_5(O.C_{18}H_{35}O)_3$ — Distearin $C_3H_5(OH)(O.C_{18}H_{35}O)_2$ — Monostearin $C_3H_5(OH)_2(O.C_{18}H_{35}O)$ — Stearinsäure $C_{18}H_{36}O_2$.

Die physiologische und therapeutische Bedeutung des Jodipins; von Ludwig Hesse[2]).

Verarbeitung von Wollfett auf Fettsäuren und Seifen einerseits und auf Fettalkohole bezw. Lanoglycerin andrerseits. Destillirtes Wollfett oder beliebige Fractionen desselben werden mit alkoholischen Alkalien, bezw. alkoholischem Ammoniak behandelt. Hierbei geht der grösste Theil der Fettsäuren in Lösung, während sich an der Oberfläche der Flüssigkeit ein Oel abscheidet, welches die unverseifbaren Bestandtheile enthält. Die Seifenlösung wird abgezogen, durch Destillation vom Alkohol befreit und kann für sich oder im Gemisch mit anderen Fetten auf Seifen oder auch auf Fettsäuren verarbeitet werden. Das ungelöst gebliebene Oel, welches neben der unverseifbaren Substanz noch geringe Mengen Fettsäuren enthält, wird mit alkoholischen Alkalien ausgekocht und der Alkohol abdestillirt. Der Rückstand wird in Aether, Benzin oder dergl. gelöst, und die etwa vorhandenen Seifen werden ausgewaschen. Man kann auch so verfahren, dass das mit alkoholischen Alkalien behandelte Oel mehrfach mit Chlorcalciumlösung und heissem Wasser ausgewaschen und nach dem Trocknen durch Filtriren, Centrifugiren oder auf anderem mechanischen Wege von etwa suspendirten Seifen befreit wird. D. R. P. 107 732. C. Schmidt, Magdeburg-Buckau[3]).

Einfache Analyse des Wollfettes; von Hugo Borntraeger[4]). 1. Bestimmung von Wasser und Schmutz. Man trocknet 1 g des Fettes in einem Becherglase bei 110° C. bis zum constanten Gewicht, alsdann löst man das Fett in etwa 50 cc heissem absolutem Alkohol, filtrirt durch ein gewogenes Filter und trocknet nach dreimaligem Nachwaschen mit heissem Alkohol das Filter mit dem

1) Ber. d. D. chem. Ges. 1900, 89.
2) Pharm. Centralh. 1900, S. 1.
3) Chem.-Ztg. 1900, S. 216.
4) Ztschr. f. anal. Chem. XXXIX, 1900, S. 505.

Schmutze bei 110° C. 2. Bestimmung der festen Fettsäuren. Man engt die alkoholische Lösung auf etwa 50 cc ein und lässt sie 24 Stunden in der Kälte stehen; es scheiden sich alle festen Fettsäuren aus, während Oleïnsäure in Lösung bleibt. Man giesst ab, wäscht mit kaltem Alkohol dreimal nach und trocknet die festen Fettsäuren bei 105° C. bis zum constanten Gewicht. 3. Oleïnsäure. Die Differenz von Wasser, Schmutz, den festen Fettsäuren und 100,0 ergiebt die Oleïnsäure, die man natürlich auch direct durch Verdunsten des Alkohols und Trocknen bei 100° bis zum constanten Gewicht bestimmen kann. Ein so untersuchtes Wollfett enthielt: 3 % Wasser, 1,5 % Schmutz, 33,2 % feste Fettsäuren und 62,3 % Oleïnsäure.

Hierzu bemerkt W. Fahrion[1]), dass sich das Wollfett bekanntlich sehr wesentlich von den gewöhnlichen Fetten unterscheidet und den Wachsen nahe steht. Es enthält kein Glycerin, nur geringe Mengen Palmitin-, Stearin- und Oelsäure, dagegen eine Reihe von theilweise noch garnicht näher untersuchten Alkoholen (über 30 % Unverseifbares, in erster Linie Cholesterin) und Säuren.

Eine neue Cholesterinreaction wurde von Tschugaeff[2]) beschrieben. Wenn man Cholesterin in Eisessig löst, Acetylchlorid im Ueberschuss und ein Stückchen Zinkchlorid zugiebt und 5 Minuten erwärmt, färbt sich die Flüssigkeit roth oder rosa mit grünlich-gelber, eosinartiger Fluorescenz. Die Färbung ist schon bei sehr verdünnten Lösungen (1:80000) des Cholesterins merkbar.

b. Cyanverbindungen.

Zur Darstellung von Cyanwasserstoffsäure wird nach Beringer[3]) einer kochenden Nitratlösung die Lösung eines Sulfocyanids und gleichzeitig so viel Mineralsäure zugesetzt, als der Hälfte des angewendeten Nitratès entspricht.

Die Herstellung von Blausäure geschieht nach Hoyermann[4]) durch Einführung einer Mischung von Acetylen und Luft in den elektrischen Lichtbogen. Der elektrische Ofen wird mit Kalk beschickt und Calciumcarbid dargestellt. Durch Zuführung von Wasserdampf wird aus dem Carbide Acetylen entwickelt und durch die hohlen Elektroden mit Luft gemischt dem Lichtbogen zugeführt. Die entstandene Blausäure wird dem Ofen nach und nach durch Absaugen in einen Behälter, der mit Aetznatron oder Aetzkali gefüllt ist, entnommen. Aus dem Carbid wird der Kalk zurückgewonnen, so dass es nur nöthig ist, dem Ofen die nöthige Kohle entweder in festen Stücken oder als ununterbrochenen Streifen von zusammengepresstem Kohlenstaub zuzuführen.

1) Chem.-Ztg. 1900, S. 978.
2) Ztschr. f. angew. Chem. 1900, No. 25. 3) Chem.-Ztg. 1900, 628.
4) Chem.-Ztg. 1900, 628.

Um aus cyanhaltigen Gasen Blausäure zu gewinnen, empfehlen J. Bueb und die Dessauer Zuckerraffinerie (D. R.-P.) 104953), die Gase, nachdem eventuell etwa darin enthaltenes Ammoniak entfernt worden ist, durch hochprocentigen Alkohol zu leiten und dann die so gewonnene alkoholische Blausäurelösung fractionirt zu destilliren. Das hierbei erhaltene Gemisch von Alkohol- und Blausäuredämpfen kann man durch alkoholisches Aetzalkali leiten, wobei sich die Blausäure dann als Alkalisalz ausscheidet. Ob dieses Verfahren für technische Zwecke grössere Bedeutung erlangen wird, erscheint zweifelhaft.

Bestimmung von Cyanwasserstoff. Von Lextreit[1]) wird als Indicator bei der maassanalytischen Bestimmung von Cyanwasserstoff und Cyaniden nach Liebigs Methode Poirriers Blau empfohlen. Der Farbstoff verhält sich gegen Alkalicyanide völlig indifferent, zeigt aber einen Ueberschuss an Alkali durch Rothfärbung scharf an. Es wird daher ein zu reichlicher Zusatz von Alkali bei der Ausführung der Titration nach obiger Methode bei Anwendung von Poirriers Blau vermieden. Nach Untersuchungen von Engel ist es auf diese Weise möglich, Cyanwasserstoff direct alkalimetrisch zu bestimmen.

Darstellung von Cyanalkalien aus Formamid bezw. Ammoniumformiat. D. R.-P. No. 108152 für Gustav Glock in Berlin. Das Verfahren besteht darin, dass man Dämpfe von Formamid bezw. Ammoniumformiat in geschmolzene Alkalien leitet. Arbeitet man mit reinem Formamiddampf, so genügt eine Erhitzung des Alkalis auf 200°; ist jedoch noch Ammoniumformiat oder Wasserdampf zugegen, so muss man über 360° erhitzen. Das Neue an dem beanspruchten Verfahren liegt darin, dass geschmolzenes Alkali als Zersetzungsmittel des Formamids und zu gleicher Zeit als Mittel zur Salzbildung für die entstehende Blausäure benutzt wird.

Darstellung von nahezu sodafreiem Cyannatrium. D. R.-P. No. 111154 der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt vorm. Rössler in Frankfurt a. M. Eine nahezu sodafreie Cyannatriumlauge wird aus einem Soda und Cyannatrium in beliebigen Mengenverhältnissen enthaltenden Gemisch dadurch gewonnen, dass man in mässiger Wärme (33°) systematisch auslaugt, indem man zum Auslaugen einer frischen Charge die cyanidarme und sodareiche zweite Lauge der vorhergehenden Operation verwendet, wobei die Soda durch das Cyannatrium aus der Lösung verdrängt wird. Man kann das Verfahren in der Weise abändern, dass man die ganze Masse mit so viel Wasser auslaugt, dass man alle Salze auf einmal in Lösung bekommt und aus der gewonnenen, an Soda verhältnissmässig reichen Lauge die Soda durch Zusatz von Cyannatrium bei etwa 33° ausscheidet. Eine weitere Ausführung des Verfahrens besteht darin, dass man die erhaltene sodareiche Lauge im Vacuum bis zu einer Concentration eindampft, bei

---

1) The Drugg. Circ. and Chem. Gaz. 1900.

welcher sich nur Soda, aber kein Cyannatrium abscheidet. Ferner kann man die entstehende Lauge abkühlen und die hierbei sich abscheidenden, wasserhaltigen Cyannatriumkrystalle in ihrem Krystallwasser schmelzen, wobei sich Cyannatrium in wasserfreiem Zustande abscheidet. Auch durch weitergehendes Eindampfen der ursprünglich erhaltenen Lauge im Vacuum erzielt man Abscheidung von wasserfreiem Cyannatrium. Schliesslich erhält man wasserfreies Cyannatrium auch durch Einleiten von Blausäure oder blausäurehaltige Gase in concentrirte, auf etwas über 33° erhitzte Natronlauge, worauf sich dann nach einer der genannten Ausführungsformen das Salz in wasserfreiem Zustande abscheidet.

Ueber die Wechselwirkung zwischen Quecksilbercyanid und Kaliumjodid; von E. Fresenius[1]). Im Commentar zum „Arzneibuch für das Deutsche Reich", III. Ausgabe von Hager, Fischer und Hartwich findet sich in Band II, S. 96, unter dem Capitel „Hydrargyrum cyanatum" die Angabe, dass sich aus der wässerigen Quecksilbercyanid-Lösung durch Kaliumjodid, in geringen Mengen zugesetzt, rothes Quecksilberjodid ausscheidet. Dieses ist nach Fresenius ohne weiteres nicht der Fall. Versetzt man z. B. eine concentrirte Lösung von Quecksilbercyanid mit Kaliumjodid-Lösung (tropfenweise), so tritt keine Reaction ein. Setzt man dagegen Salzsäure hinzu, so bildet sich sofort Quecksilberjodid. Diese Reactionsunfähigkeit des Quecksilbercyanids gegenüber Kaliumjodid steht völlig im Einklang mit den übrigen Eigenschaften des Quecksilbercyanids, welches ja weder durch Kalilauge noch durch irgend ein anderes Reagens, mit Ausnahme von Schwefelwasserstoff, gefällt wird.

Die Reaction zwischen Schwefelsäure und Kaliumferrocyanid verfolgten Adie und Browning[2]) quantitativ bezüglich der Einwirkung von Schwefelsäure verschiedener Concentration (98 % H_2SO_4 bis H_2SO_4, 10 H_2O). Das Salz löst sich in der Säure H_2SO_4 und $H_2SO_4 . H_2O$ unter Bildung von Kaliumsulfat und Ferrocyanwasserstoffsäure. Dabei findet nur langsame und unvollkommene Bildung von CO statt. In der Säure $H_2SO_4 . 2 H_2O$ besteht die Zersetzung des Salzes in der Bildung von CO. Mit verdünnterer Säure von der Zusammensetzung $H_2SO_4 . 4 H_2O$ bis $H_2SO_4 . 10 H_2O$ sind die Producte HCN und $K_2Fe_2(CN)_6$. Bei der letzteren Verdünnung tritt sämmtliches Cyan des Salzes als HCN auf, während die Bildung von CO practisch mit der Säure $H_2SO_4 . 4 H_2O$ aufhört.

i. Derivate der Kohlensäure.

Hedonal, ein neues Hypnotikum aus der Gruppe der Urethane, und zwar das Methylpropylcarbinolurethan, welches von Dreser[3])

---

1) Pharm. Centralh. 1900, 412.
2) Chem.-Ztg. 1899, 1069.
3) Ber. d. Deutsch. Pharm. Ges. 1900, 110.

hergestellt wurde und chemisch so aufzufassen ist, dass in dem Aethylurethan der Aethylrest durch das Radical eines Pentylalkohols, des Methylpropylcarbinols, ersetzt wurde. Das Hedonal ist ein Schlafmittel ohne schädliche Wirkung und wird in Dosen gegeben, die die Hälfte vom Chloralhydrat betragen. Es empfiehlt sich, um die Wirkung zu erhöhen, das Pulver trocken auf die Zunge zu legen und dasselbe mittelst kalten Wassers hinabzuspülen. Der Schlaf tritt dann durchschnittlich nach 20 bis 30 Minuten ein. Das Hedonal bildet farblose Krystalle, schmilzt bei 76° C., siedet bei etwa 215° C. und ist löslich in kochendem, weniger löslich in kaltem Wasser. Der Geschmack der wässerigen Lösung ist stark an Pfefferminz erinnernd. Die Reinheit desselben bestimmt man durch den Schmelzpunkt. Durch Kochen mit Alkalien zerfällt es in Carbonat, Alkohol und Ammoniak. Hervorgehoben sei, dass das Hedonal, wie auch andere Urethane, ganz besonders aber wegen seiner Unschädlichkeit an und für sich ein vorzügliches Gegenmittel bei Cocaïnvergiftungen ist, selbst bei Gaben, welche das Doppelte der tödtlichen Cocaïngabe übersteigen.

Die von Baumann zuerst angegebene *Darstellungsweise von Harnstoff*, nach welcher Guanidin beim Kochen mit Barytwasser in Harnstoff und Ammoniak zerfällt, dürfte, worauf H. Flemming[1]) aufmerksam macht, jetzt Beachtung verdienen, da reine Guanidinsalze zu mässigem Preise Handelsartikel sind. Man erhitzt die wässerige Lösung des Guanidinsalzes, am besten des Sulfats, zum Kochen und giebt wenig mehr als die äquivalente Menge Baryt hinzu. Unter starker Ammoniakentwicklung ist die Reaction in 10—15 Minuten beendet, worauf man den überschüssigen Baryt mittelst Schwefelsäure oder Kohlensäure beseitigt, filtrirt und eindampft, wobei man technisch reinen Harnstoff erhält, der durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol chemisch rein wird.

Ueber eine *neue Synthese des Guanins und Xanthins* weiss W. Traube[2]) zu berichten. Der Cyanessigsäureäthylester $CN.CH_2.COOC_2H_5$ condensirt sich mit Guanidin $NH=C=(NH_2)_2$ unter Austritt von Alkohol zu dem Cyanacetylguanidin $NH=C(NH_2)-NH-CO.CH_2-CN$, welches bereits freiwillig, sonst unter der Einwirkung von Alkalien sich umlagert in ein Pyrimidinderivat $NH=C\langle{NH-CO \atop NH-C(NH)}\rangle CH_2$. Letzteres ist eine Base und liefert mit salpetriger Säure ein Isonitrosoderivat, welches bei der Reduction mittelst Schwefelammoniums glatt in ein 2.4.5-Triamino-6-oxypyrimidin $NH_2.C\langle{N=C(OH) \atop N-C(NH_2)}\rangle C.NH_2$ übergeht. Dasselbe wird durch Kochen mit starker Ameisensäure quantitativ in Guanin umgewandelt, das hiernach die Methylenverbindung des 2.4.5-Triamino-6-oxypyrimidins ist. Wird dieses Guanin nach

1) Chem.-Ztg. 1900, 56.
2) Ber. d. D. chem. Ges. 1900, 1371.

der bekannten Strecker-Fischer'schen Methode mit salpetriger Säure behandelt, so geht es in Xanthin über.

k. Harnsäure.

Physikalisch-chemische Untersuchungen über das Verhalten der Harnsäure und ihrer Salze in wässerigen Lösungen; von Th. Paul. (Vortrag, gehalten auf der Naturforscher-Versammlung zu Aachen)[1].

Die Löslichkeit der Harnsäure und ihrer Salze. Die Löslichkeit der Harnsäure in Wasser ist nach Th. Paul[2]) 1:38000. Wird die Lösung der Harnsäure und ihrer Salze über ihre Sättigungstemperatur hinaus erwärmt, so kann sie lange Zeit hindurch übersättigt bleiben; es entstehen dann colloïdale Lösungen, die keine bestimmte Löslichkeitsgrenze besitzen und ihrem physikalischen Verhalten nach als feinste Suspensionen aufzufassen sind. Es ist eine falsche Annahme, dass Harnsäure in verdünnter Salz- oder Schwefelsäure leichter löslich sei als in Wasser, auch steigert die Gegenwart von Harnstoff die Löslichkeit derselben ebenso wenig, wie die Gegenwart gewisser Metallsalze, z. B. des Lithium und Kalium. Es ist demnach nicht möglich, gichtische Ablagerungen durch Kalium- oder Lithiumsalze leichter löslich zu machen.

l. Kohlehydrate.

Methoden zur Erkennung und Reindarstellung von Zuckern; von Otto Ruff[3]). In der Sitzung der Deutschen Pharmaceutischen Gesellschaft am 1. März d. J. sprach Verf. über die Methoden zur Erkennung und Reindarstellung von Zuckern. Nach einigen Bemerkungen über das Allgemeinverhalten der Zucker, wandte er sich der Reindarstellung von Zuckern aus den Extracten von Drogen zu. Will man aus diesen einen Zucker in Substanz isoliren, so wird man ihn im Allgemeinen im alkoholischen Extract zu suchen haben. Aus wässerigen Auszügen stellt man durch Neutralisation mit Baryumcarbonat, Eindampfen im Vacuum, wiederholte Extraction des Sirups mit Alkohol und Verdampfen des letzteren ein alkoholisches Extract dar. Mit diesem kann man entweder direct Krystallisationsversuche anstellen, oder man scheidet den Zucker in Form von Verbindungen ab, die sich leicht zerlegen lassen und dabei reinen Zucker liefern. Solche Verbindungen sind die Blei- und Erdalkalisaccharate sowie die Hydrazone. Letztere entstehen aus Hydrazin und Zucker und sind schön krystallisirte, meist farblose Verbindungen. Zur Darstellung der Hydrazone eignet sich am besten das Benzylphenylhydrazin. Man bestimmt den Gehalt der alkoholischen

---

1) Apoth. Ztg. 1900, 658. Pharm. Centralh. 1900, 632.
2) Wien. Med. Presse 1900, 1065.
3) Ber. d. d. pharm. Ges. 1900, S. 43.

Lösung an Zucker durch Titration mit Fehling'scher Lösung, berechnet auf Gramm Traubenzucker, resp. wo eine Pentose vorliegt, auf Gramm Arabinose und setzt die entsprechende theoretisch berechnete Menge Benzylphenylhydrazin zu. Nun digerirt man etwa 1 Stunde bei 80° und setzt, sofern die Lösung nicht zu verdünnt ist, soviel Wasser zu, bis die Flüssigkeit sich eben trübt. Nach einigen Stunden oder Tagen krystallisirt dieselbe; man krystallisirt um und kann aus Schmelzpunkt, Drehungsvermögen etc. meist schon die Zuckerart erkennen. Will man den Zucker rein darstellen, so spaltet man das Hydrazon durch Formaldehyd. 1 g Benzylphenylhydrazon wird im Reagensglase in 2—3 cc 30—40 %iger frisch destillirter Formaldehydlösung heiss gelöst und im Wasserbade erhitzt. Nach 5—30 Minuten scheidet sich das Formaldehydhydrazon als schweres Oel ab. Man kühlt nun ab, entfernt das Formaldehydhydrazon durch Ausäthern, dampft die wässerige Lösung auf dem Wasserbade ein, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, dampft wieder ein etc. oder entfernt, wo dieses angängig ist, die geringe, noch etwa vorhandene Menge Formaldehyd durch Lösen des Sirups in absolutem Alkohol. Man erhält so völlig farblose Sirupe, die, soweit die entsprechenden Zucker krystallisirt bekannt sind, nach dem Impfen mit den entsprechenden Zuckerkrystallen zu harten Krystallmassen erstarren. — Diese Art der Reindarstellung von Zucker kann noch insoweit modificirt werden, als sie erlaubt, fast jeden Zucker abzuscheiden, ohne erst das krystallisirte Hydrazon zu isoliren. Zu dem Zweck wird die alkoholische Lösung des Hydrazons auf ein geringes Volum eingedampft, daraus mit hinreichend Wasser das Hydrazon als Oel gefällt und dieses ohne weiteres in der geschilderten Weise auf Zucker verarbeitet. Der so erhaltene Zucker ist dann jedenfalls frei von allen Nichtzuckern und ätherlöslichen Ketonen oder Aldehyden.

Zur Bestimmung des reducirenden Zuckers bei Gegenwart von Saccharose hat Pellet[1]) ein neues Verfahren ausgearbeitet. Er hat gefunden, dass die Reduction der Fehling'schen Lösung schon bei 75° C. eine vollständige ist. Er arbeitet mit sogenannter Violette'scher Lösung: 34,64 g Kupfervitriol zu 500 cc und 200 g Seignettesalz, 130 g Natriumhydrat zu 500 cc gelöst, und es werden gleiche Volumina kurz vor dem Gebrauch gemischt. Das erhaltene Kupferoxydul wird durch Glühen in Oxyd übergeführt und gewogen. 40 g der auf Invertzucker zu untersuchenden Substanz werden zu 100 cc gelöst; 25 cc davon in einem Kölbchen von 125 cc Inhalt mit 25 cc der Violette'schen Lösung 2 Minuten auf dem Wasserbade auf 85 bis 87° C. erhitzt und durch ein aschefreies Filter filtrirt, der Niederschlag gewaschen, getrocknet, geglüht. Dabei ist es aber nöthig, die vom Filter festgehaltenen festen Bestandtheile aus der Kupferlösung, die bei Schleicher-

---

1) Chem. Ztg. 1900, 710.

Schüll'schen Filtern 3 bis 4 mg betragen, zu bestimmen. Das Gewicht des gefundenen Kupferoxydes, abzüglich der Menge dieser festen Stoffe, ist der Menge des Invertzuckers proportional. 1 g CuO = 0,453 g Invertzucker. Man soll nach dieser Methode mit Leichtigkeit 0,01 bis 0,02 Invertzucker in raffinirtem Zucker bestimmen können.

Schwer vergährbare Zuckerarten, wie Xylose, Rhamnose, Arabinose konnte Bendix[1]) dadurch in Gährung bringen, dass er denselben Milz, Ovarium oder Darmpulver und dann Hefe zusetzte.

Natrium saccharatum. $C_{12}H_{21}NaO_{11}$ bildet ein weisses, in Wasser, Zuckerwasser und verdünntem Alkohol lösliches Pulver, das durch Kohlensäure in Zucker und Natriumcarbonat zerlegt wird. Es wird zu Transfusionen verwendet, wozu sich am besten Lösungen eignen, welche 0,08 % Kochsalz, 0,033 % Natriumsaccharat und eventuell 0,003 bis 0,015 % Calciummonosaccharat enthalten. Dieselben werden auf Körpertemperatur erwärmt in Mengen von 250 bis 330 cc entweder in die rechte Vena mediana transfundirt oder subcutan applicirt und haben sich in mehreren Fällen geradezu als lebensrettend erwiesen. Die subcutane Einführung der Natriumsaccharatlösung erfolgt mittelst einer 20 cc fassenden Injectionsspritze, die nöthige Gesammtmenge der Lösung (250 cc) wird an drei verschiedenen Körperstellen injicirt. Auch innerlich genommen wirken grössere Dosen des Natriumsaccharats tonisirend auf das Herz, und Schücking glaubt, dass sich dieses Salz überall da mit Vortheil verwenden lasse, wo man bisher alkalische Mittel und Mineralwässer verordnete. Unter der Aufschrift „Dr. Schücking's Natriumsaccharat-Kochsalz für subcutane Injection" bringt die chemische Fabrik von E. de Haën zu Hannover neuerdings ein Präparat in den Handel, von dem der Inhalt eines Fläschchens: 0,12 g Natriumsaccharatum und 2,4 g Natrium chloratum in 400 g keimfreiem, destillirtem Wasser gelöst werden soll[2]).

Beobachtungen über die Löslichkeit von Kalk in Wasser und zuckerhaltigen Flüssigkeiten; von J. Weisberg[3]). Der Mangel an Uebereinstimmung unter den Angaben von Péligot, Berthelot, Petit und Schatten über die Löslichkeit des Kalks in zuckerhaltigen Flüssigkeiten veranlasste den Verf., von neuem einige Bestimmungen in dieser Richtung auszuführen. Verwendet wurden reine Zuckerlösungen und überschüssiger, trockner, pulverförmiger Aetzkalk. In der zweiten Versuchsreihe (II.) wurde ein bedeutend grösserer Ueberschuss an Kalk angewendet, als bei I. Die Bestimmungen bei I. wurden bei 16—17°, die bei II. bei 15° ausgeführt.

---

1) Ztschr. f. phys. diät. Therap 1900.
2) Bericht von E. Merck über 1899.
3) Bull. de la Soc chim. de Paris (3) 21, 773/76.

I.		II.	
Gramme Zucker in 100 cc Lösung	Gramme CaO in Lösg., berechnet auf 100 g Zucker	Gramme Zucker in 100 cc Lösung	Gramme CaO in Lösg., berechnet auf 100 g Zucker
0,7814	37,9	0,625	71,6
0,912	32,3	0,964	53,4
1,400	30,5	2,084	36,0
1,693	28,9	3,028	32,3
4,754	27,7	3,451	31,7
5,73	27,1	4,168	30,2
10,159	27,5	4,880	28,7
11,20	27,2	5,73	28,3
12,50	27,3	6,12	27,4
13,93	27,9	6,25	27,7
14,487	27,5	6,51	27,5
16,41	28,0	7,55	27,9
—	—	8,20	27,3

Aus diesen Zahlen geht hervor, dass die Löslichkeit des Kalkes in zuckerhaltigen Flüssigkeiten bedeutend grösser ist, als von den vier oben erwähnten Autoren angegeben wird. Weiter löst sich in einer zuckerreicheren Flüssigkeit mehr Kalk, als in einer zuckerärmeren, jedoch ist die Kalkmenge, welche von 100 g Zucker gelöst wird, in einer zuckerärmeren Flüssigkeit eine grössere, als in einer zuckerreicheren. Letztere Beobachtung steht mit den Angaben von Péligot und Petit im Widerspruch, stimmt aber mit denen von Berthelot überein. Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung bestätigen die Resultate von Herzfeld und Loiseau, sie zeigen weiter, dass der Kalk als Anhydrid in Form eines trockenen Pulvers in der zuckerhaltigen Flüssigkeit leichter löslich ist, als Kalkhydrat und Kalkmilch.

Die Eisenbestimmung in hochprocentigem Ferrum oxydatum saccharatum behandelte eine experimentelle Studie von W. Göhlich[1]), in welcher vier verschiedene Methoden zur Werthbestimmung des Eisenzuckers neben einander gestellt werden. Es sind dies die Methoden des D. A.-B. III und IV, eine etwas vereinfachte Methode der Veraschung und nachherigen Bestimmung des Eisens im salzsauren Auszug, wie es die Pharm. Germ. II angab, sowie schliesslich ein modificirtes Verfahren nach D. A.-B. IV, welches dort angewendet wurde, wo das Aussalzen des Eisensaccharates nicht glatt von Statten ging. Sämmtliche Verfahren eignen sich nach den Erfahrungen Göhlich's zur Eisenbestimmung sowohl eisenarmer wie auch hochprocentiger Eisensaccharate, wenn man sie mit einigen Kautelen anwendet und mit kritischem Blick für den einzelnen Fall auswählt.

Die Darstellung von Milchzucker im Grossen wurde durch Kaupitz, Matthes und Teichert[2]) ziemlich ausführlich behandelt.

1) Pharm. Ztg. 1900, No. 84. 2) Pharm. Ztg. 1900, No. 30 und 34.

Eine neue Zuckerart, die *Erythrulose* ist von G. Bertrand[1]) erhalten worden, indem er den vierwerthigen Alkohol Erythrit $CH_2 . OH (CH . OH)_2 . CH_2 . OH$ durch das Bacterium der Sorbose in einer Hefeabkochung oxydirte. Die Erythrulose $CH_2 . OH . CO . CH (OH) . CH_2 . OH$ ähnelt sehr der Lävulose; sie löst sich ziemlich leicht in Alkohol, wirkt in wässriger Lösung rechtsdrehend, ist nicht vergährbar und reducirt Fehling'sche Lösung bereits rasch in der Kälte. Während die Hydrazone des neuen Zuckers nicht krystallisiren, bilden die Osazone prächtige goldgelbe Nadeln.

Ueber die Bestimmung der Mannose im Gemisch mit anderen Zuckern; von Em. Bourquelot und Hérissey[2]). Die Mannose lässt sich, da sie ein fast völlig unlösliches Hydrazon bildet, bequem durch Fällen mit Phenylhydrazin gewichtsanalytisch bestimmen. Die Gegenwart anderer Zucker, wie Galactose, Arabinose und Maltose, sowie des Dextrins beeinflusst die Resultate nicht wesentlich. Wird die Fällung bei möglichst niedriger Temperatur, bei etwa + 10° ausgeführt, und enthalten die Lösungen 3 bis 6 % Mannose, so sind die Resultate genügend genau. Sind die Lösungen dagegen verdünnter, so muss zum Gewicht des gefundenen Hydrazons pro 100 cc Lösung 0,04 g hinzugerechnet werden.

Ueber die Rhamninose; von Charles und Georges Tanret[3]). Das Xanthorhamnin, das Glukosid der Früchte von Rhamnus infectoria, spaltet sich unter dem Einfluss verdünnter Säuren nicht nur in Rhamnetin und Rhamnose, wie man bisher glaubte, sondern in Rhamnetin, Rhamnose und Galactose. Die Rhamnose und Galactose entstehen ihrerseits durch Spaltung einer Saccharose, die als erstes Spaltungsproduct des Xanthorhamnins gebildet wird. Dieser Zucker, mit dessen Untersuchung sich die Verff. eingehend beschäftigt haben, hat den Namen Rhamninose erhalten. Um letzteren Zucker darzustellen, lässt man zweckmässig das von Liebermann und Hörmann u. a. aus den Samen von Rhamnus infectoria isolirte Ferment, die Rhamnase, für die Verff. den Namen Rhamninase vorschlagen, auf wässerige Lösungen des Xanthorhamnins bei 45—70° einwirken. Nach 48- (45°), bezw. 24stündigem (70°) Stehen wird die Flüssigkeit filtrirt, zur Syrupconsistenz eingedampft und mit Essigäther so lange behandelt, bis das unverändert gebliebene Xanthorhamnin und seine in Essigäther löslichen Spaltungsproducte entfernt sind und durch Eisenchlorid keine schwarze Färbung mehr auftritt. Die wässerige Lösung wird dann durch Thierkohle entfärbt, eingedampft und durch siedenden 95 %igen Alkohol wieder aufgenommen. Nach dem Erkalten wird die alkoholische Lösung filtrirt und zur Trockene eingedampft; der Rückstand besteht aus Rhamninose. Dieser Zucker besitzt die Zusammensetzung $C_{18}H_{32}O_{14}$; er spaltet sich unter dem Einfluss verdünnter Säuren im Sinne der Gleichung

1) Compt. rend. 1900. 2) Compt. rend. 129, 339/41.
3) Compt. rend. 129, 725/28.

$C_{18}H_{32}O_{14} + 2H_2O = 2C_6H_{12}O_5 + C_6H_{12}O_6$ in 2 Mol. Rhamnose und 1 Mol. Galactose. Die Rhamninose ist also eine Saccharotriose. Der Zucker löst sich in Wasser in jedem Verhältniss, ist ausserdem sehr leicht löslich in starkem Alkohol, bedeutend weniger in Eisessig und unlöslich in Aceton und Essigäther. Er schmeckt schwach süss, ist linksdrehend ($\alpha[D] = -41°$), erweicht bei 135° und schmilzt bei 140° unter Zersetzung. Es gelang bisher nicht, ihn zu krystallisiren. Die Rhamninose reducirt Fehling'sche Lösung, wie es etwa $^1/_3$ ihres Gewichts Glukose thun würde, gährt nicht durch Bierhefe, ebenso wenig durch Invertin, Emulsin oder die Aspergillus-Diastasen. Die Rhamninose liefert kein unlösliches Osazon oder Hydrazon. Die Spaltung in Rhamnose und Galaktose durch verdünnte Säuren verläuft sehr langsam. Behandelt man die concentrirte Rhamninoselösung bei 0° mit 4%igem Natriumamalgam, so nimmt die Rhamninose 2 Atome H auf und verwandelt sich in einen neuen, nicht reducirenden, stark linksdrehenden ($\alpha[D] = -57°$) Zucker den Rhamninit $C_{18}H_{34}O_{14}$. Dieser Zucker spaltet sich durch verdünnte H_2SO_4 nach folgender Gleichung $C_{18}H_{34}O_{14} + 2H_2O = 2C_6H_{12}O_5 + C_6H_{14}O_6$ in Rhamnose und Dulcit. — Die Oxydation der Rhamninose durch HNO_3 liefert hauptsächlich Schleimsäure, bei mässiger Einwirkung auch etwas Galaktonsäure. Die Oxydation durch Brom führt zur Bildung von Rhamninotrionsäure $C_{18}H_{32}O_{15}$, die zur Rhamninose in gleicher Beziehung steht, wie die Lactobionsäure zur Lactose. Durch verdünnte Säuren wird die einbasische, amorphe, stark linksdrehende Rhamninotrionsäure nach der Gleichung $C_{18}H_{32}O_{15} + 2H_2O = 2C_6H_{12}O_5 + C_6H_{12}O_7$ in 2 Mol. Rhamnose und 1 Mol. Galaktonsäure gespalten.

Die Polarisation und Reductionskraft der Sorbose haben Smith und Tollens[1]) untersucht. Dargestellt wurde die Sorbose durch Versetzen des lange gestandenen Vogelbeersaftes mit Bleiessig, Abfiltriren, Entbleien des Filtrates mit Schwefelwasserstoff, Eindampfen im Vacuum und Reinigen der so erhaltenen Krystalle. Sie zeigt sehr schön die für Fructose charakteristische rothe Reaction mit Resorcin und Salzsäure, giebt aber keine Kalkverbindung, ebenso nicht mit den Haloïdsalzen der Erdalkalimetalle. Die spec. Drehung wurde mit dem neuen Landolt-Lippich'schen Polarisationsapparate mit dreitheiligem Gesichtsfelde und Temperaturregulirung gemessen. Sie nimmt beim Steigen der Temperatur ab und mit Steigen der Concentration zu. Für 10%ige Lösungen ist $[\alpha]^D 20° = -43{,}13°$, $[\alpha]_D 30° = -42{,}93°$. Weiter haben die Verff. ein Bestimmungsverfahren nach Soxhlet-Allihn'scher Methode mit Fehling'scher Lösung ausgearbeitet. Dabei sind grössere Mengen Sorbose erforderlich, um gleiche Mengen Kupferoxydul abzuscheiden, wie von Glykose. 1 Mol. Glykose nimmt beim Erhitzen mit Fehling'scher Lösung $2^1/_2$ Atome Sauerstoff auf, 1 Mol. Sorbose nur 2 Atome.

1) Chem.-Ztg. 1900, Rep. 154.

Arabinose, Xylose und Fucose aus Traganth. Arabinose, eine der beiden bisher aus Naturproducten hergestellten Pentosen, wurde von v. Sandersleben schon vor längerer Zeit durch Hydrolyse mittelst verdünnter Schwefelsäure aus dem Traganth gewonnen. Dadurch war bewiesen, dass im Traganth die Muttersubstanzen der Pentosen, die Pentosane $C_5H_8O_4$ vertreten sind. Tollens und Widtsoe[1]) haben nun Traganth verschiedener Art der Hydrolyse unterworfen und aus einigen Sorten Arabinose, aus anderen Xylose krystallisirt dargestellt. Und zwar gaben drei untersuchte, weisse Blätter bildende Sorten Xylose, zwei braune Sorten Arabinose. Darüber, ob aus dem weissen Traganth neben Xylose noch Arabinose, oder aus dem braunen Traganth neben Arabinose noch Xylose entsteht, geben die Versuche der Verff. noch keinen Aufschluss. Neben diesen Pentosen wurde ferner eine Methyl-Pentose, die Fucose, gewonnen, welche sich mit der aus Seetang dargestellten Fucose völlig identisch erwies.

Ueber Rhodeose, eine neue Methylpentose berichtete Votocek[2]). Durch Hydrolyse des Convolvulins (Rhoderoretins) bezw. der Convolvulinsäure entsteht neben einer unlöslichen Säure ein Gemisch von 1 Mol. Glykose und 2 Mol. des neuen Zuckers, der durch Vergähren der Glykose leicht für sich erhalten werden kann. Aus dem Methylphenylhydrazon freigemacht, krystallisirt er in feinen Nadeln. Die Rhodeose ist leicht löslich in Wasser, gährungsunfähig und giebt bei der Salzsäuredestillation viel Methylfurol.

Ueber die Fabrikation des bekanntlich als Färbemittel für viele Zwecke verwendeten *Caramels,* über welchen Gegenstand wenig bekannt ist, berichteten unlängst Salamon und Goldie[3]). Caramel wird durch Erhitzen von Zucker oder Glukose in eisernen oder kupfernen Gefässen unter Zusatz gewisser Salze, am besten Ammoniaksalze, erhalten. Eine englische Fabrik verwendet eine Mischung von Ammoniumcarbonat und Ammoniumchlorid, welche zugegeben werden, sobald der Syrup zu sieden beginnt, worauf das Kochen mehrere Stunden unterhalten wird. Sodann lässt man unter Wasserabkühlung erkalten. Salamon und Goldie haben gefunden, dass der in absolutem Alkohol unlösliche Theil des Caramels eine grössere Färbekraft besitzt, als der darin lösliche Theil. Die Untersuchung des Caramels erstreckt sich auf die Ermittelung der Färbekraft (mittelst Lovibond's Tintometer), der Reductionsfähigkeit für Fehling'sche Lösung und der Löslichkeit in absolutem Alkohol. Der Aschengehalt soll ca. 0,8 % betragen und gegen schwache organische Säuren soll das Präparat beständig sein.

Zur Kenntniss der Farbstoffe der Zuckercouleurs lieferte Schweitzer[4]) folgenden Beitrag. Unter den Couleurpräparaten des Handels finden sich solche, welche in wässeriger Lösung auf

1) Ber. d. D. chem. Ges. 1900, S. 132.
2) Chem.-Ztg., Repert 1900, 24, 71.
3) Chem.-Ztg. 1900, 353.
4) Chem.-Ztg. 1900, Rep. 48.

Zusatz von Essigsäure und Bleiacetat einen dicken braunen Niederschlag geben, der sich in Natronlauge mit tiefbrauner Farbe löst und bleihaltig ist, andere bleiben vollständig klar. Die erste Gruppe bilden die mit Alkalien aus Zucker hergestellten Couleurstoffe, während die Producte aus Farbensalz und Caramel zur zweiten Gruppe gehören. Verf. stellte den Körper rein dar, indem 1 kg Rohrzucker mit 10 % Soda caramelirt wurde und in der wässerigen Lösung der Bleiniederschlag erzeugt, durch wiederholtes Auflösen in Ammoniak und Fällen mit Salzsäure gereinigt wurde. Bei der Elementaranalyse ergab sich die empirische Formel $C_{12}H_{11}O_4$. Gegen Oxydationsmittel, übermangansaures Kalium und Salzsäure oder rauchende Salpetersäure reagirt er ziemlich heftig, und wird in einen, in Säuren löslichen braunen Farbstoff übergeführt. Verf. schlägt dafür den Namen Alcaramel vor. Durch diesen Körper ist es möglich, alkalische Zuckercouleur im Biere mit Sicherheit nachzuweisen, beim Versagen der Reaction ist das Bier entweder couleurfrei oder mit einer solchen der Gruppe II gefärbt.

Ueber natürliche und künstliche Stärkekörner veröffentlichten H. Rodewald und A. Kattein[1]) einige Mittheilungen. Erhitzt man Weizenstärke mit Jod auf 330°, so wird sie gelöst. Aus der Lösung kann man das Jod abscheiden und die Stärke fällen, wobei sie sich in Körnern abscheidet, die den natürlichen Stärkekörnern sehr ähnlich sind. Die künstlichen Stärkekörner haben eine Quellungswärme, die in analoger Weise wie die der natürlichen Stärkekörner vom Wassergehalte abhängt; sie unterscheiden sich jedoch von den natürlichen dadurch, dass sie weder direct, noch nach dem Behandeln mit Speichel Schichtung zeigen. Auch verkleistern die künstlichen Stärkekörner schwerer als die natürlichen. Dagegen ist das Verhalten der künstlichen im polarisirten Licht dem der natürlichen Stärkekörner ähnlich.

Ein anscheinend recht brauchbares Verfahren zum *Aufschliessen bezw. Löslichmachen der Stärke* ist von B. Bellmas angegeben worden (D. R.-P. 110957). Dasselbe besteht in der Behandlung der Stärke mit 1—3 %iger Mineralsäure bei einer Temperatur von 50—55,5°; bei Anwendung einer 1½ %igen Schwefelsäure ist die Reaction in 12—14 Stunden beendet. Das erhaltene Product, eine lösliche Modification der Stärke, löst sich vollkommen sowohl in siedendem Wasser, wie auch in 2 %iger Natronlauge von 15°.

Ein eigenartiges indirectes Verfahren zur *Bestimmung der Stärke* hat L. Gianturco[2]) vorgeschlagen. Versetzt man in Wasser suspendirte Stärke mit einem bestimmten Volumen einer eingestellten Alaunlösung (Verf. benutzt eine Alaunlösung mit 0,060769 g des Salzes in 1 cc, entsprechend 0,01 g Aluminiumhydroxyd) und fällt mit überschüssigem Ammoniak, so reisst das

---

1) Chem. Centr.-Bl. 1900, II, No. 3, 180.
2) Boll. chim. farm. d. Chem.-Ztg. 1900, Rep. 208.

Hydroxyd alle Stärke mit nieder. Der Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt, mit möglichst wenig Wasser gewaschen, bis das Waschwasser keine Sulfate mehr enthält, bei 100° getrocknet und gewogen. Die Differenz zwischen dem gefundenen Gewicht und dem bekannten Gewicht des dem angewendeten Volum Alaunlösung entsprechenden Aluminiumhydroxyds [$Al(OH)_3$] giebt das Gewicht der Stärke. Wird schliesslich der getrocknete Rückstand bis zum constanten Gewicht geglüht, so hinterbleibt als Rückstand Al_2O_3 + Asche der Stärke. Erhält man ein wesentlich höheres Gewicht, als dem Al_2O_3 aus der verwendeten Menge der titrirten Alaunlösung entspricht, so kann man auf eine Verfälschung der Stärke mit unlöslichen mineralischen Substanzen schliessen. Nach Gianturco sind die Resultate seiner Bestimmungsmethode besser als bei anderen Methoden.

Ein neues Stärke-Verzuckerungs-Verfahren. Amylomyces Rauxii, ein von Calmette aus der sogenannten chinesischen Hefe isolirter Schimmelpilz, besitzt die Eigenschaft Stärke zu verzuckern. Calmette und Bridin[1]) haben jetzt diese Fähigkeit des Pilzes industriell zur Spiritusgewinnung in Seclin bei Lille verwerthet. Verff. säen denselben zuerst aus um die Einwirkung auf die Stärke zu erhöhen, lassen ihn sich gut entwickeln und setzen dann Hefe zur Gährung hinzu. Das Verfahren ist kurz folgendes: Die Maischen werden bei einem Druck von 2 Atmosphären zur Sterilisation gekocht, auf 38° C., der günstigsten Temperatur zur Pilzentwickelung, abgekühlt, und der Pilz unter mässigen Luftzutritt, hervorgerufen durch ein Rührwerk, eingesäet. Nach 20 Stunden ist die Maische vollständig von dem Pilzmycel durchwachsen und verzuckert. Bei einer Temperatur von 33° wird durch Reinhefe unter Luftabschluss die Gährung hervorgerufen. Die Qualität des erhaltenen Spiritus ist eine bessere, sowie die Ausbeute an Reinsprit bei der Rectification eine grössere als nach dem früheren Verfahren.

Darstellung von Stärkezucker mittelst Flusssäure. Auf 100 kg Stärke in beliebiger Menge Wasser wendet man $^1/_2$ kg 50 %iger oder 1 kg 20 %iger Flusssäure an, indem man sie mit 10 Liter Wasser verdünnt, und zur Hälfte zur Stärkesuspension, zur Hälfte in das Convertergefäss bringt. Letztere wird zum Kochen erhitzt und die Stärke langsam zufliessen gelassen, wobei das Kochen nicht aufhören darf. Dann wird unter 1 Atm. Druck zu Ende verzuckert. Darauf wird die Flusssäure mit kohlensaurem Kalke als Fluorcalcium vollständig entfernt. Der erzeugte Syrup hat infolgedessen nur 10 % der sonst vorhandenen Asche, und es kann in ihm nicht einmal durch Spectralanalyse Fluorcalcium nachgewiesen werden. Letzteres wird durch Filterschlammpressen abfiltrirt und zur Darstellung von Flusssäure benutzt[2]).

Achroodextrin III und IV. Lintner hatte bekanntlich seiner Zeit 2 Achroodextrine durch Einwirkung von Diastase

1) Oesterr. Chem.-Ztg. 1899, 178. 2) Chem.-Ztg. 1899, 724.

(Luftmalz) auf Kartoffelstärke erhalten; darauf brachte Prior im Jahre 1896 eine vorläufige Mittheilung über ein drittes Archroodextrin. Ling und Baker konnten die Befunde Prior's bestätigen, aber auch ihrerseits das Vorhandensein eines vierten Maltodextrins, „Achroodextrin IV" genannt, feststellen. Prior hat nun mit Wiegmann zusammen seine früheren Untersuchungen aufgenommen. Dieselben konnten unzweifelhaft auch ihrerseits ein viertes Achroodextrin feststellen, das durch Diastase in Maltose überführbar ist. Das von Verff. erhaltene Achroodextrin ist ein amorphes, weisses-schwach-gelbliches Pulver von süsslichem Geschmack. Dasselbe ist in Wasser und verdünntem Alkohol leicht, in Alkohol von 90 % fast unlöslich. Die chemische Formel desselben ist 2 $(C_{12}H_{20}O_{10}) + H_2O$, sein Molekulargewicht 666. Mit Hefe ist es schwierig und nur theilweise direct vergährbar. Behandelt man Achroodextrin III mit Diastase in wässriger Lösung, so wird wahrscheinlich zunächst Achroodextrin IV und aus diesem durch Umlagerung Maltose gebildet.

Darstellung und Bestimmung des Glykogens; von Armand Gautier[1]). Die das Glykogen enthaltende Substanz wird grob zerkleinert — wenn sie nicht flüssig ist — und in das 1 ½fache Gewicht siedenden Wassers gegeben. Nach 15 Minuten nimmt man die Substanz heraus, zerreibt sie fein und kocht sie nochmals im gleichen Wasser 30 bis 40 Minuten lang. Man bringt jetzt alles auf ein Tuch, presst aus und laugt die feste Masse so lange mit Wasser aus, bis die ablaufende filtrirte Flüssigkeit durch Jodwasser nicht mehr braun oder violett gefärbt wird. 2 bis 3 Liter Wasser genügen meistens, um 500 g Leber oder Muskel zu erschöpfen. Die neutralisirte, filtrirte Flüssigkeit wird rasch auf das halbe Volumen eingedampft, $^1/_{10}$ derselben abgekühlt, mit neutralem Quecksilberacetat, gemischt mit etwas Kaliumacetat, verrieben und die Masse zu den übrigen $^9/_{10}$ der Flüssigkeit hinzugegeben. Man vergewissert sich an einer kleinen, abfiltrirten Probe, dass Quecksilberacetatlösung selbst nach 12 bis 15 Minuten keinen Niederschlag mehr hervorruft; im anderen Fall setzt man nachträglich noch etwas von diesem Reagens hinzu. Im allgemeinen werden 20 bis 25 g für 1 Liter des Leberauszuges genügen. Nachdem das Ganze unter häufigem Umschütteln 12 Stunden bei 18 bis 20° stehen geblieben ist, filtrirt man oder besser centrifugirt man die Flüssigkeit und wäscht den Niederschlag mit ein wenig einer 1 %igen Quecksilberacetatlösung aus; vom Niederschlag wird kein Glykogen zurückgehalten. Das Filtrat enthält ausser Glykogen noch geringe Mengen von Quecksilberverbindungen. Es wird mit Essigsäure kräftig angesäuert und unter Umrühren in das gleiche Volumen 85 %igen Alkohols gegossen. Man wäscht den entstehenden Niederschlag mit 33 %igem Alkohol, der mit Essigsäure schwach angesäuert ist, löst das Rohglykogen nochmals in Wasser von 70 bis 80°, filtrirt oder centrifugirt die

1) Compt. rend. 129, 701—705.

Lösung, säuert sie mit 5% Essigsäure an, versetzt sie mit 2‰ Kochsalz, erhitzt sie zum Sieden, neutralisirt sie nach dem Erkalten und fällt sie nochmals mit Alkohol aus. Das Glykogen wird mit 40%igem, dann mit 90%igem Alkohol, schliesslich mit einem Gemisch gleicher Theile Alkohol und Aether gewaschen und an der Luft oder im Vacuum über H_2SO_4 getrocknet. Ein auf diese Weise gewonnenes Glykogen darf sich weder mit H_2S bräunen, noch beim Schmelzen mit Aetzkali NH_3 entwickeln. Bei 110—120° getrocknet, entspricht es der Formel $(C_6H_{10}O_5)n$. Dieses Darstellungsverfahren kann, wenn die Centrifuge durch das Filter ersetzt wird, auch als Bestimmungsmethode des Glykogens dienen. Nach dieser Methode wurden in 1000 g einer gesunden menschlichen Leber 20,5, in 1000 g einer frischen Kaninchenleber 14 g Glykogen gefunden. Reines, mit Aether-Alkohol gewaschenes, an der Luft und darauf 12 Stunden im Vacuum über H_2SO_4 getrocknetes Glykogen enthielt folgende Mengen Wasser: Glykogen der Kaninchenleber 4,8, der menschlichen Leber 2,45, der Hühnerleber 1,35 und der Pferdemuskeln 1,93%. Die dem Glykogen von Boehm und Clautrian zugesprochene Formel $(C_6H_{10}O_5)_6 . H_2O$ verlangt 1,85%, die Formel von Pelouze $C_6H_{10}O_5 . H_2O$ 10% Wasser. Das Glykogen ist nur scheinbar löslich in Wasser; zum Theil wird es durch das Papierfilter zurückgehalten. Eine mässig concentrirte Glykogenlösung, die bereits durch Papier filtrirt war, lieferte, durch Asbest gesaugt, zuerst eine schwach opalisirende Flüssigkeit, die, als die Filterporen sich schlossen, klar wurde, aber dann mit Alkohol kaum noch eine Fällung gab. Das Glykogen wird aus seinen wässrigen Pseudolösungen durch Alkohol völlig gefällt, wenn die Flüssigkeit 36% Alkohol und Spuren von Salzen enthält. Es wird durch Quecksilberacetat nicht gefällt, dagegen durch ammoniakalische Quecksilberacetatlösung schwach getrübt und durch schwach ammoniakalische Bleiacetatlösung mehr oder weniger langsam gefällt. Bei 3stündigem Erhitzen mit 3%iger Kalilauge auf dem Wasserbad liefert das Glykogen keine die Fehling'sche Lösung reducirende Körper, es wird vielmehr nach dem Neutralisiren aus dieser Lösung durch Alkohol wieder gefällt und erleidet ebenfalls keine Spaltung, wenn es mit 5%iger Essigsäure 3 Stunden im Autoklaven auf 100° erhitzt wird. Dagegen verwandelt sich das Glykogen langsam in ein Gemisch reducirender Zucker, wenn man seine mit 5—6% Mineralsäure angesäuerten Lösungen 5—6 Stunden auf 115—120° erhitzt. — Die Glykogene unterscheiden sich, je nachdem, ob sie aus verschiedenen Organen ein und derselben Thierspecies oder aber aus denselben Organen verschiedener Thierspecies stammen, in Bezug auf Löslichkeit, Färbung durch Jod, Reductions- und Drehungsvermögen und in gewissen Fällen auch in Bezug auf Zusammensetzung der durch die Hydrolyse entstehenden Zucker von einander.

Quantitative Bestimmung unveränderter Cellulose in der Nitrocellulose. Die gewöhnlichen Methoden zur quantitativen Be-

stimmung unveränderter Cellulose in der Nitrocellulose beruhen darauf, die Nitrocellulose mittelst Schwefelnatriumlösung zu zerstören und den Rückstand zu wägen, doch enthält derselbe stets noch etwas Nitrocellulose. Ein anderes ebenfalls auf Zerstörung der Nitrocellulose beruhendes Verfahren haben G. Lunge und E. Weintraub[1]) ausgearbeitet, indem als Reductionsmittel eine Auflösung von Natriumäthylat in Alkohol angewendet wird; gleich dem Aethylat wirkt auch das Natriummethylat und sogar, wenn auch langsamer, das Natriumamylat. In eine Mischung von Aceton und alkoholischem Natriumäthylat wird die Schiessbaumwolle eingetragen; die Zersetzung ist eine augenblickliche und vollständige, hierauf decantirt man vom rothbraunen Niederschlag ab und versetzt diesen mit Wasser. Ist keine unveränderte Cellulose zugegen, so entsteht eine vollständig klare gelblich-rothe Lösung. Die Bestimmung wird am besten auf folgende Weise ausgeführt. In 100 cc gewöhnlichen Alkohols werden 2 bis 3 g metallisches Natrium gelöst, die Lösung filtrirt und das Filtrat mit 100 cc Aceton vermischt. Während 50 cc dieser Mischung für einen weiteren Versuch aufbewahrt werden, trägt man in die 150 cc in einer Porzellanschaale die abgewogene (5 g) Cellulosemenge ein und erwärmt auf dem Wasserbade unter öfterem Umrühren auf 40 bis 50° C., — nach ungefähr 30 Minuten ist die Reaction vollendet. Nach dem Absetzen wird die braunrothe Acetonäthylatflüssigkeit filtrirt, der Niederschlag wird nun mit etwas Alkohol ausgewaschen und in Wasser gelöst. Alsdann wird filtrirt, der Rückstand wird erst mit heissem und dann mit salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen. Ist die unangegriffene Cellulose beträchtlich, so genügt diese erste Behandlung. Obgleich die erhaltene Cellulose im Nitrometer keine Spur Gas entwickelt, enthält dieselbe immer noch geringe Menge von Nitrocellulose. Um diese zu entfernen, wird der Rückstand einigemal mit Alkohol nachgewaschen, dann mit obigen 50 cc des Acetonäthylatgemisches in eine Porzellanschaale gespült, nochmals 15 Minuten auf 50° C. erwärmt, durch ein bei 100° getrocknetes und gewogenes Filter filtrirt, mit heissem, dann mit salzsäurehaltigem Wasser gewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen. Die erhaltene fast farblose Cellulose giebt mit Diphenylamin nur noch eine geringe Bläuung. Würde die Cellulose noch gefärbt erscheinen, so bringt man auf das Filterchen 0,1 mg Chlorkalk, der in etwas salzsäurehaltigem Wasser gelöst wird; man erhält so eine schneeweisse Cellulose. Das Erwärmen auf dem Dampfbade kann durch ein 3—4stündiges Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur ersetzt werden. Die Resultate stimmen gut, wenn die am Schlusse zu wägende Cellulose mindestens 0,2 g beträgt; bei geringerem Cellulosegehalt muss mehr Nitrocellulose zur Analyse verwendet werden. Obgleich bei den Collodiumwollen Aceton durch Aetheralkohol ersetzt werden könnte, so ist nach den Versuchen die Beibehaltung des

1) Ztschr. f. angew. Chem. 1899. 473.

Acetons doch vortheilhafter. Das Alkohol-Natriumäthylat lässt sich auch durch alkoholische Natronlauge ersetzen, doch ist ersteres vorzuziehen. Versuche haben ergeben, dass das Aethylat-Acetongemisch auf Cellulose durchaus keine Wirkung hat. Um zu ermitteln, wie gross ungefähr der Gehalt der Nitrocellulose an Cellulose ist, kann man sich entweder des Polarisationsmikroskops bedienen, oder noch einfacher des Verhaltens der Schiessbaumwolle dem Aceton gegenüber. Eine in Aceton vollständig lösliche Nitrocellulose kann nur solche Spuren von Cellulose enthalten, die kaum einer analytischen Bestimmung fähig sind. Bei einem Gehalt von 0,85 % wird die Löslichkeit in Aceton schon bedeutend erschwert. Beträgt der Cellulosegehalt 5 bis 10 %, so bleibt bereits ein bedeutender Theil der Nitrocellulose ungelöst.

Bei der Herstellung von Cellulosetetracetat durch Erhitzen einer molekularen Mischung von Cellulose mit Magnesium- oder Zinkacetat und 2 Mol. Acetylchlorid und eventuell unter Zusatz von Essigsäureanhydrid kann der Reactionsverlauf nicht durch Verwendung von Chloroform oder Aethylnitrat als Lösungsmittel geregelt werden. Es muss als Lösungsmittel Nitrobenzol oder seine Homologen genommen werden, und eine bestimmte Arbeitsweise eingehalten werden. Man lässt in der nicht verdünnten Acetylirungsmischung die Reaction eintreten, und setzt dann je nach dem Fortgange derselben das Lösungsmittel allmählich zu, sodass der letzte und grösste Theil desselben zugesetzt wird, wenn die Mischung die höchste Temperatur erreicht hat. Man erhält das Cellulosetetracetat in guter Ausbeute und zur Verarbeitung geeigneter Form. Die Reaction verläuft nach folgender Gleichung: $C_6H_{10}O_5 + Mg(C_2H_3O_2)_2 + 2CH_3COCl = C_6H_6O_5(C_2H_3O)_4 + MgCl_2 + 2H_2O$. Dieser Celluloseester ist vielseitiger Anwendung fähig. Er ist unlöslich in Alkohol, Aether, Aceton, löslich in Chloroform, Eisessig, Nitrobenzol. Aus letzterer Lösung scheidet er sich als transparente Gallerte ab. Von Alkalien wird er nicht angegriffen, ebensowenig von conc. Säuren. Von dem Salpetersäureester (Nitrocellulose) unterscheidet er sich dadurch, dass er nicht explosiv ist und als elektrisches Isolationsmaterial dienen kann[1]).

Eine Untersuchung über die bei Bildung der sogenannten *Oxycellulose* stattfindenden Processe wurde von v. Faber und Tollens[2]) ausgeführt. Nach derselben bestehen die beim Oxydiren der Cellulose gebildeten Oxycellulosen aus Cellulose und einer um ein Sauerstoffatom reicheren Substanz, für welche die Verfasser den Namen Celloxin vorschlagen. Letzteres ist in der Oxycellulose sehr wahrscheinlich in chemischer Verbindung mit der Cellulose enthalten. Das Celloxin, das für sich noch nicht isolirt werden konnte, dürfte die Zusammensetzung $C_6H_{10}O_6$ oder, was wahrscheinlicher, $C_6H_8O_6$ haben. Beim Kochen der Oxycellulosen mit Wasser wird es unter Bildung von Isosaccharinsäure und

---

1) Chem. Ztg. 1899, 999. 2) Ber. d. D. chem. Ges. 1900, 2589.

Dioxybuttersäure zersetzt, während die Cellulose ungelöst bleibt. In den Oxycellulosen ist je nach Art und Grad der Oxydation eine Celloxingruppe auf je 1—4 Cellulosegruppen $C_6H_{10}O_5$ vorhanden. In Rücksicht auf das Interesse der Oxycellulosen für die Färberei ist eine weitere Erforschung ihrer Natur jedenfalls von wesentlichem Interesse.

Umwandeln von Holz in vergährbare Zucker. Ein Verfahren, Holz in Zucker umzuwandeln, besteht im Wesentlichen darin, dass man das Material mit Schwefelsäure von 55—60° Bé. mischt, die Mischung stark presst, das Product zerkleinert und in offenem Gefässe kurze Zeit mit Wasser kocht. (Amer. Pat. 647805 von A. Classen, Aachen[1]).

Ueber die *Viscose* machte W. Manoukian[2]) in der chemischen Gesellschaft in Breslau interessante Mittheilungen. Dargestellt wird das Präparat in der Weise, dass man Cellulose zunächst mit 15—18 %iger Natronlauge und dann weiter mit Schwefelkohlenstoff behandelt, wodurch das in Wasser völlig lösliche Natriumsalz der Cellulosexanthogensäure entsteht. Die praktische Verwendung der Viscose beruht darauf, dass man aus ihr die Cellulose in verschiedenen Formen regeneriren kann. Man kann das Präparat durch Druck und Appretur auf Gewebe fixiren, wodurch dieselben gegen Waschen u. s. w. widerstandsfähiger werden. Wird die Viscose auf glatte Flächen gegossen und sodann die Masse durch Kochen mit Kochsalzlösung fixirt, so erhält man durchsichtige, öl- und wasserdichte, für viele Zwecke brauchbare Films. Durch Koagulation von mit verschiedenen Pigmenten versetzter Viscose wird das Viscoïd erhalten, welches als Ersatzmittel für Horn, Elfenbein u. s. w. dient. Das zum Färben von Gips, Dachpappen u. s. w. geeignete Fibrol und das zum Reinigen alter Anstriche verwendete Clysol sind ebenfalls Viscosepräparate. Auch kann man aus der Viscose die Cellulose in Fadenform regeneriren und erhält so künstliche Seide (Lustrose). — Für die *Darstellung der Viscose im Kleinen* gab H. Seidel[3]) das folgende Verfahren an. Man lässt 100 g Sulfitcellulose mehrere Stunden in 1 %iger Salzsäure liegen, versetzt nach dem Ausringen und Spülen mit einer Lösung von 40 g Aetznatron in 200 cc Wasser, rührt kräftig um und lässt drei Tage lang in einem verschliessbaren Gefässe stehen. Sodann giebt man 100 g Schwefelkohlenstoff hinzu, rührt durch und lässt 12 Stunden stehen. Aus der erhaltenen honiggelben Lösung wird die Viscose durch Alkohol oder Kochsalz gefällt.

---

1) Chem. Ztg. 1900. 2) ebenda 424.
3) Ztschr. f. angew. Chemie 1900, 545.

2. *Organische Verbindungen mit geschlossener Kohlenstoffkette.*

I. Benzolderivate.

a. Allgemeines über Kohlenwasserstoffe und Substitute derselben.

Ein Verfahren zur Darstellung von fast geruchlosen, in Wasser löslichen Theerpräparaten ist Knoll & Co. in Ludwigshafen patentirt worden. Dieses Verfahren kennzeichnet sich dadurch, dass man Fichtentheer oder andere Holztheerarten mit conc. Schwefelsäure bei 100° behandelt und das in Wasser unlösliche von der Schwefelsäure befreite Reactionsproduct alsdann mittelst Alkali neutralisirt. Steinkohlentheer ist für dieses Verfahren nicht brauchbar, weil dessen Reactionsproduct unter Anderem noch einen starken Geruch aufweist.

Klaudy und Fink[1]) isolirten einen *neuen aromatischen Kohlenwasserstoff aus Erdölen* russischer, ungarischer und galizischer Herkuft. Der Kohlenwasserstoff $C_{24}H_{18}$, den die Verff. vorläufig als Cracken bezeichnen, bildet gelbe, grün fluorescirende Blättchen, ist in Alkohol sehr wenig löslich, leicht in der Wärme in schweren, Kohlenwasserstoffen, in denen er beim Erkalten reichlich gelöst bleibt. Concentrirte Schwefelsäure löst reines Cracken unter Bildung von Sulfosäuren mit tiefblauer Farbe. Brom liefert Dibromcracken $C_{24}H_{16}Br_2$ in kleinen dunkelgelben Krystallblättchen vom Schmp. 141°. — Crackenchinon $C_{24}H_{16}O_2$ wird erhalten durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung. Es bildet dunkel ziegelrothe, mikroskopische Krystalle, die bei 208° schmelzen. Salpetersäure liefert je nach der Concentration Dinitro- und Tetranitrocracken. — Dioxycracken $C_{24}H_{16}(OH)_2$ entsteht durch Denitrirung des Dinitrocrackens mit Natronlange in der Wärme und Fällung der alkalischen Lösung mit einer verdünnten Säure.

A. Wohl[2]) beobachtete die *Ueberführung von Nitrobenzol in o-Nitrophenol* durch festes Kaliumhydroxyd. Das Nitrobenzol gilt sonst als ausserordenlich beständig gegen alle nicht reducirend wirkenden Agentien. Bringt man es aber mit fein vertheiltem KOH zusammen, so reagirt es langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur und momentan bei gelindem Erwärmen. Je nach den Arbeitsbedingungen beträgt die Ausbeute 33—50 % der von der Theorie verlangten Menge. Die Reaction verläuft auch im Wasserstoffstrom bezw. in einer Ligroinlösung von Nitrobenzol. Die Bildung von Anilin, Nitrosobenzol und anderen Reductionsproducten des Nitrobenzols war nicht nachzuweisen.

---

1) Monatshefte f. Chem. 1900, 21, S. 118.
2) Ber. d. D. chem. Ges. 1899, S. 3486.

Darstellung geruch- und geschmackloser Präparate aus Ichthyolsulfosäure. Das Verfahren zur Darstellung geruch- und geschmackloser Präparate aus den durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Mineralöle und ähnliche Kohlenwasserstoffe gewonnenen Substanzen, die sulfidartig gebundenen Schwefel enthalten, besteht darin, dass diese Substanzen mit Formaldehyd in saurer Lösung erhitzt werden. 2 kg einer 25 %igen wässerigen Lösung von Ichthyolsulfosäure werden mit 1/4 kg 40 %igem Formaldehyd versetzt und 10 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit vom Bodensatz abgegossen, dieser wiederholt mit Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet. Das erhaltene Product ist in Wasser und Säuren unlöslich und auch von Alkalien wird es nur langsam zersetzt. D. R.-P. 107233. H. Helmers[1]) Hamburg.

Ichthargan nennt die Ichthyol-Gesellschaft Cordes, Hermanni & Co. in Hamburg ein neues Silberpräparat, welches als Argentum thiohydro-carburo-sulfonicum solubile bezeichnet wird und nach Aufrecht[2]) als starkes Antisepticum wirkt. Das Ichthargan ist ein braunes, amorphes, geruchloses und beständiges Pulver; es enthält 30 % Silber, das an organische, aus der Ichthyolsulfosäure gewonnene, stark schwefelhaltige (15 % Schwefel) Körper gebunden ist. Das Präparat löst sich leicht und vollkommen in Wasser, in Glycerin und in verdünntem Spiritus; es ist unlöslich in absolutem Alkohol, Aether und Chloroform. Die wässerige Lösung färbt sich, dem Licht ausgesetzt, allmählich dunkler; in braunen Gläsern aufbewahrt, ist sie beständig. Eine concentrirte Lösung des Präparats wird von Kochsalzlösung gefällt, ebenso von Eiweisslösung, doch löst sich die Fällung im Ueberschuss des Eiweisses leicht wieder auf.

Verunreinigungen der Ichthyolpräparate sind nach de Groot's[3]) neueren Untersuchungen vornehmlich Sulfate bezw. freie Schwefelsäure. In Bestätigung der bereits früher beobachteten Thatsachen fand Verfasser im Ammonium sulfoichthyolicum 4,6—5,3 % H_2SO_4 als Ammonsulfat, in Natr. sulfoichthyolic. 2,4—4,6 % Natriumsulfat und in Acid. sulfoichthyolic. 8,8 % fremde Säure, als Schwefelsäure berechnet. Diese Verunreinigungen bedingen z. Th. auch die unvollkommene Löslichkeit der ichthyolsulfonsauren Salze in einem Gemisch aus gleichen Theilen Aether und Spiritus. Neben bei einigen Mustern beobachteten harzartigen Rückständen fand bei den vom Verf. geprüften Präparaten eine Trübung durch Ammon. oder Natriumsulfat statt.

Phenylsenföl als Reagens zum Nachweis der alkoholischen Hydroxylgruppe; von W. R. Orndorff und F. A. Richmond[4]). Das Phenylisocyanat $C_6H_5N:C:O$ verbindet sich bekanntlich sehr rasch mit Alkoholen, Phenolen und Oximen zu Urethanen und mit substituirtem Ammoniak zu Harnstoffderivaten. Dieser Um-

1) Chem. Ind. 1900, S. 80.
2) D. Med. Wschr. 1900, No. 31.
3) Pharm. Weekbl. 36, No. 45.
4) Amer. chem. Journ. 22, 458—72.

stand macht das Phenylisocyanat zu einem sehr werthvollen Reagens zur Ermittelung von Gruppen, die für die oben erwähnten Körperklassen charakteristisch sind. Die Darstellung des Phenylisocyanats bereitet indessen grosse Schwierigkeiten und vertheuert es derart, dass seine allgemeine Anwendung im Laboratorium dadurch unmöglich gemacht ist. Dagegen kann die analog zusammengesetzte Verbindung, das Phenylsenföl $C_6H_5N:C:S$, ohne Schwierigkeit und verhältnissmässig billig hergestellt werden. Verfasser haben infolgedessen den letztgenannten Körper auf seine Reactionsfähigkeit mit den genannten Körperklassen untersucht, in der Hoffnung, in dem Phenylsenföl einen Ersatz für das Phenylisocyanat zu finden. Das Phenylsenföl reagirt jedoch erstens bedeutend langsamer, wie das Phenylisocyanat und bildet zweitens nur mit den einwerthigen, primären, sekundären und tertiären Alkoholen der Fettreihe gut krystallisirende Thiourethane. Mit den mehrwerthigen oder ungesättigten Alkoholen der Fettreihe, ferner mit Phenolen oder Alkoholen der Benzolreihe verbindet sich der Körper dagegen nicht. Die Verwendung des Phenylsenföles als Reagens zum Nachweis der Hydroxylgruppen ist daher auf die einwerthigen Alkohole der Paraffinreihe beschränkt. Verfasser beschreiben sodann die Darstellung und Eigenschaften der Verbindungen des Phenylsenföles mit Aethyl-, Methyl-, Propyl-, Isopropyl-, Isobutyl-, tert. Butyl- und Isoamylalkohol.

Verbindungen des Formaldehyds mit Acetanilid, Resorcin und Phenol. Ebenso wie aus Formaldehyd und Formanilid der Anhydro-p-formamidobenzylalkohol sich bildet, entsteht nach C. Goldschmidt[1]) auch aus Acetanilid und Formaldehyd der Anhydro-p-acetylamidobenzylalkohol, jedoch erst beim längeren Kochen von Acetanilid mit überschüssigem 40 %ig. Formaldehyd und etwas verdünnter Schwefelsäure; die rothe Lösung scheidet die weisse Base beim Zusatz von Alkali ab. Diese wird aus Chloroform mit Aether gefällt; sie verharzt leicht. Lässt man auf Resorcin Formaldehyd einwirken, so entsteht, wie dies Caro schon früher beobachtete, das Methylenresorcin. Caro lässt 1 Th. Formaldehyd auf 3 Th. Resorcin bei Gegenwart von Wasser und Salzsäure wirken. Lässt man nun überschüssigen Formaldehyd auf Resorcin einwirken bei Anwesenheit schwacher Mineralsäuren, so bildet sich nach Goldschmidt sofort ein röthlicher amorpher, in allen Lösungsmitteln vollständig unlöslicher Körper; er scheidet sich ab als röthliche Gallerte, nach dem Auswaschen mit Wasser bildet er ein rothbraunes Pulver. Der Körper ist unlöslich in Alkalien; mit Natronlauge übergossen, scheidet er Formaldehyd ab. Seine Farbe ist empfindlich gegen Säuren oder Alkalien; mit ersteren färbt das Pulver sich ziegelroth, mit letzteren purpurroth. Die Analyse ergab die Formel $C_{17}H_{16}O_6$. Lässt man auf Phenol Formaldehyd im Ueberschuss neben conc. Salzsäure ein-

1) Chem.-Ztg. 1900, No. 15.

wirken, so bildet sich in heftiger Reaction ein amorphes, hochmolekulares Product, welches sehr schwer zu reinigen ist; die Analysen stimmen ungefähr auf die Formel, die dem Saliretin entsprechen würde. Der Körper soll bei Wunden an Pferden gute Dienste leisten.

Einige Farbenreactionen von Citrophen, Phenacetin, Metacetin, Acetanilid und Exalgin mit Kaliumpermanganat; von J. J. M. Moers[1]). Giebt man zu 1 cc Natronlauge eine Spur Citrophen, Phenacetin, Metacetin, Acetanilid oder Exalgin, so bewirkt 1 Tropfen Kaliumpermanganatlösung (1 = 1000) sofort eine violette Färbung, welche durch Blau in Grün übergeht, nach Uebersättigung mit Schwefelsäure roth wird und langsam ganz verschwindet. (Bei Citrophen ist die Aufeinanderfolge von Violett, Blau und Grün so rasch, dass man meist nur die grüne Färbung wahrnimmt). Nimmt man bei dieser Probe $^1/_{10} - ^1/_{100}$ Normallauge, so erscheinen dieselben Farbenveränderungen bei den drei erstgenannten Substanzen sofort, bei den beiden letzten nach einiger Zeit, abhängig von der Stärke der Lauge. Wendet man statt Natronlauge Natriumcarbonat oder Natriumbicarbonat an, dann reagirt bei Natriumcarbonat das Citrophen sofort, Phenacetin und Metacetin langsam, Acetanilid und Exalgin garnicht, bei Bicarbonat allein noch Citrophen; die Farbe wird dann rothbraun und geht durch Säuren in Violett über. In saurer Lösung zeigt nur Citrophen Farbenreactionen, die anderen Substanzen entfärben nach einiger Zeit das Kaliumpermanganat. Phenetidin verhält sich analog mit Citrophen. Inwieweit es möglich ist, Citrophen und Phenetidin in Phenacetin durch oben genannte Reaction anzuzeigen, soll später mitgetheilt werden.

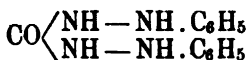
Verbindung des Phenylhydrazins mit Natriumbisulfit; von Pastureau[2]). Gelegentlich einer Untersuchung über einige Verbindungen des Phenylhydrazins mit gewissen Metallsalzen beobachtete Verfasser, dass bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf die gewöhnliche Natriumbisulfitlösung ein in Wasser sehr leicht löslicher, krystallinischer Niederschlag entsteht. Nach dem Waschen mit Aether und Umkrystallisiren aus 50 – 60° warmem Wasser stellte der Körper farblose, concentrisch gruppirte Nadeln oder glänzende Blättchen dar, die sich vor 100° zersetzen und die Zusammensetzung eines Natrium-Phenylhydrazindoppelsulfits $SO_3NaH.2(N_2H_3C_6H_5)$ besitzen.

Ueber einige Cuprosalze des Phenylhydrazins; von J. Moitessier[3]). Das Phenylhydrazin bildet, wie das Ammoniak, Anilin und Pyridin mit Kupferchlorür, -bromür und -jodür krystallinische Doppelsalze. Diese sind fast unlöslich in kaltem Wasser, völlig unlöslich in Alkohol und Aether, an die sie Phenylhydrazin abgeben, dagegen löslich in Natriumhyposulfitlösung. Besonders an

1) Nederl. Tijdschr. voor Pharm. Chemie en Toxicol. November 1900.
2) Journ. de Pharm. et de Chim. (6) 9, 574—76.
3) Bull. de la Soc. chim. de Paris (3) 21, 666—68.

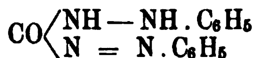
feuchter Luft sind diese Salze sehr unbeständig. $2Cu_2Cl_2.5(C_6H_5N_2H_3)$ entsteht durch Einwirkung von überschüssigem Phenylhydrazin in der Kälte auf Kupferchlorür, welches in einer mit luftfreiem Wasser bereiteten, 10 %igen Kochsalzlösung gelöst ist. Der entstandene Niederschlag wird aus Wasser von 60° vorsichtig umkrystallisirt, aus dem er sich in Nadeln wieder abscheidet, die sich bei 65° zu zersetzen beginnen. Die correspondirenden Kupferbromür- und -jodürverbindungen werden auf analoge Weise gewonnen. $2Cu_2Br_2.7(C_6H_5N_2H_3)$, feine Nadeln, beginnt sich gegen 70° zu zersetzen, $Cu_2J_2.4(C_6H_5N_2H_3)$, rhomboëdale Prismen oder Blättchen, ist etwas beständiger, als die vorhergehenden Salze, und zersetzt sich erst oberhalb 100°. Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Cuprisalze werden letztere zu den entsprechenden Cuproverbindungen reducirt, mit denen sich dann das Phenylhydrazin verbindet. Die Reduction tritt bei den Halogensalzen des Kupferoxyds in alkoholischer Lösung noch bei —20° ein. Der auf Zusatz von 1 %iger Kupfersulfatlösung zu einer überschüssigen, gleichconcentrirten Lösung von Phenylhydrazin unter gleichzeitiger Stickstoffentwickelung sich in Form von Prismen abscheidende, blassrosafarbene Niederschlag ist an der Luft äusserst unbeständig und zersetzt sich so schnell, dass eine Analyse nicht auszuführen war. Wahrscheinlich stellt dieses Salz eine Verbindung des Phenylhydrazins mit Cuprosulfat dar. Eine analoge Verbindung des Pyridins wurde erhalten, indem man bei Luftabschluss Kupferpulver in Gegenwart von Pyridin auf eine Cuprisulfatlösung einwirken liess. Die correspondirenden Verbindungen des Cupronitrats mit Phenylhydrazin bezw. Pyridin sind noch weit unbeständiger als die des Cuprosulfats.

Ueber das Diphenylcarbazid, ein empfindliches Reagens auf Kupfer, Quecksilber, Eisenoxydsalze und Chromate; von P. Cazeneuve[1]). Der Harnstoff des Phenylhydrazins oder das symmetrische Diphenylcarbazid



$$CO\begin{cases} NH-NH.C_6H_5 \\ NH-NH.C_6H_5 \end{cases}$$

geht unter der Einwirkung oxydirender Agentien in die Verbindung



$$CO\begin{cases} NH-NH.C_6H_5 \\ N=N.C_6H_5 \end{cases}$$

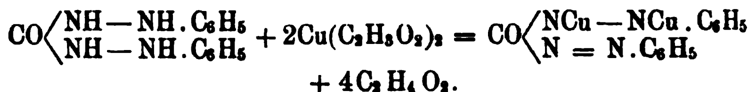
über, einen Körper, der von E. Fischer als Diphenylcarbazon bezeichnet wurde. In dem Diphenylcarbazon lassen sich die Wasserstoffatome der beiden NH-Gruppen durch Metall ersetzen, so entstehen z. B. durch Substituirung dieser Wasserstoffatome durch Kupfer oder Quecksilber die Verbindungen



$$CO\begin{cases} NCu-NCu.C_6H_5 \\ N=N.C_6H_5 \end{cases} \quad \text{bezw.} \quad CO\begin{cases} NHg-NHg.C_6H_5 \\ N=N.C_6H_5 \end{cases}$$

1) Monit. scientif. 1900, 639; d. Apoth.-Ztg. 1900, 665.

Derartige Metallverbindungen bilden sich direct aus dem Diphenylcarbazid, wenn man Metallsalze mit Diphenylcarbazid in neutralen oder schwach sauren Lösungen zusammenbringt. Zum Beispiel bildet sich das Kupferdiphenylcarbazon nach folgender Gleichung:



$$CO\begin{cases}NH-NH.C_6H_5\\NH-NH.C_6H_5\end{cases} + 2Cu(C_2H_3O_2)_2 = CO\begin{cases}NCu-NCu.C_6H_5\\N = N.C_6H_5\end{cases}$$
$$+ 4C_2H_4O_2.$$

Die Kupfer- und Quecksilberverbindungen des Diphenylcarbazons zeichnen sich durch besondere Färbungen aus, andererseits wirken Eisenoxydsalze sowie Chromate derartig auf das symmetrische Diphenylcarbazid, dass dieser Körper von P. Cazeneuve als sehr empfindliches Reagens auf die gesammten Metalle, bezw. Verbindungen empfohlen wird. Die Anwendung des Diphenylcarbazids als Reagens ist einfach. Von Wichtigkeit ist die Anwendung eines absolut reinen, vollkommen weissen Präparats, welches aus Eisessig oder Aceton umkrystallisirt und bei einer 60° C. nicht übersteigenden Temperatur getrocknet ist. Zum Nachweis von Kupfer muss man in neutraler oder schwach saurer Lösung operiren. Enthält dieselbe 1 ‰ oder mehr Kupfersalz, so genügt es, einige Tropfen einer 1 %igen alkoholischen Lösung des Diphenylcarbazids hinzuzufügen, um eine intensiv violette Färbung hervorzurufen. Beim Schütteln der Mischung mit Chloroform, Benzol oder Schwefelkohlenstoff werden diese Lösungsmittel intensiv violett gefärbt. Bei schwächeren Kupferlösungen empfiehlt es sich, eine Lösung des Diphenylcarbazids in Benzol zu verwenden, in welchem es schwerer löslich ist, als in Alkohol. Man schüttelt 10 cc der Kupferlösung mit 5 cc des Reagens; das violett gefärbte Benzol bildet dann die obere Schicht der Flüssigkeit. Ein Zusatz von wenig Essigsäure oder von Ferrocyankalium hebt die Reaction nicht auf, hingegen würde sie verschwinden, wenn sie von Eisenoxydsalzen herrührte. Die letzteren geben ausserdem durch Phenylcarbazid eine pfirsichrothe Färbung, die Reactionen mit Kupfer- und Eisenverbindungen sind daher kaum zu verwechseln. Handelt es sich darum, das Kupfer in unlöslichen Verbindungen nachzuweisen, z. B. in toxikologischen Fällen, in Geweben u. dergl., so taucht man das Untersuchungsobject in eine Lösung des Diphenylcarbazids in 40 %igen Alkohol ein, um violette Flecken an den kupferhaltigen Stellen hervorzurufen. Der Nachweis von Quecksilber mittelst Diphenylcarbazid geschieht in der gleichen Weise wie der des Kupfers. Es entsteht hierbei eine Blaufärbung, die sich ebenfalls mit Chloroform, Benzol oder Schwefelkohlenstoff ausschütteln lässt. Auf Zusatz von einem Tropfen concentrirter Salpetersäure verschwindet die Blaufärbung nicht, hingegen wird die durch Kupfer hervorgerufene Reaction hierbei aufgehoben. Bei Gegenwart von Quecksilber bringt erst ein Ueberschuss von Salpetersäure die blaue Farbe zum Verschwinden. Eisenoxydverbindungen geben wie erwähnt mit einer

Diphenylcarbazidlösung in Benzol eine pfirsichrothe Färbung, welche sich von der durch Kupfer bewirkten Reaction augenfällig unterscheidet. Ein Tropfen Essigsäure oder 1 %ige Ferrocyankaliumlösung bringt die Pfirsichfarbe zum Verschwinden, und es bleibt nur eine schwache Gelbfärbung zurück. Die Reaction eignet sich im Besonderen zum Nachweis sehr geringer Eisenmengen. In einer Lösung von Eisenchlorid 1:100000 ist die Reaction noch deutlich erkennbar. Chromate weist man nach, indem man deren Lösungen stark mit Salzsäure ansäuert und mit Diphenylcarbazidlösung in Benzol schüttelt. Die auftretende Violettfärbung lässt sich nicht durch Benzol ausschütteln; dies ist ein bemerkenswerther Unterschied zwischen den durch Kupferverbindungen und durch Chromate hervorgerufenen Reactionen. 10 cc einer Kaliumdichromatlösung 1:1000000 geben noch eine deutliche Reaction. Bei stärker verdünnten Lösungen empfiehlt es sich, grössere Mengen anzuwenden und das Diphenylcarbazid in Substanz hinzusetzen (0,1 bis 0,2 g). Die Beständigkeit der Violettfärbung gegenüber Salzsäure schliesst eine Verwechselung mit Kupfer- oder Eisenverbindungen aus. Wenn ähnliche Reactionen mit Diphenylcarbazid auch bei Gegenwart anderer Metalle, z. B. Zink, Blei, Silber, Gold etc., eintreten können, so ist doch meist eine längere Wechselwirkung der Agentien erforderlich, ausserdem müssen die Metallsalzlösungen concentrirter sein, um solche Reactionen zu geben. Im Uebrigen dürfte es sich empfehlen, stets Vergleichsreactionen mit Lösungen von bekanntem Metallgehalt auszuführen.

b. Phenole und zugehörige Verbindungen.

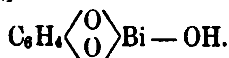
Ein neues Reagens auf Phenolverbindungen giebt G. Candussio[1]) an in einer 1 %igen Lösung von Kaliumferricyanid mit 10—20 % reinem Ammoniak. Er hat die Wirksamkeit desselben mit der des längst gebräuchlichem Eisenchlorids verglichen, indem er die Reactionen auf dreierlei Weise anstellte, 1. durch tropfenweises Versetzen der Phenolverbindung mit dem Reagens, 2. durch Eingiessen der Phenollösung in einen Ueberschuss des Reagens, 3. durch tropfenweises Versetzen der mit Natronlauge alkalisch gemachten Phenollösung mit dem Reagens. Dabei wurde theils verschiedene Empfindlichkeit der einzelnen Reactionen, theils das Eintreten verschiedener Färbungen beobachtet. Bezüglich der Resultate muss auf die Tabelle in der Originalarbeit verwiesen werden. Im Allgemeinen ist Folgendes bemerkenswerth: 1. Die Empfindlichkeit der beiden Reagentien ist theils gleich, theils ist die des Kaliumferricyanids grösser. 2. Die Reactionen sind, obgleich mit Kaliumferricyanid meist eine braune, mit Eisenchlorid eine blaue Färbung entsteht, doch in allen Fällen durch Bildung verschieden gefärbter Niederschläge, oder durch Auf-

1) Chem. Ztg. 1900, 299.

einanderfolge verschiedener Farben so charakteristisch, dass sie von praktischer Bedeutung sind. 3. Die Kaliumferricyanidlösung giebt mit Carbolsäure und käuflichen Guajakol einen braunen, mit β-Naphthol einen ziegelrothen, mit Thymol und Morphin einen weissgelblichen, mit synthetischem Guajakol einen fleischfarbenen, mit Eugenol einen gelblichen Niederschlag, mit α-Naphthol schwarzviolette Färbung, mit salicylsaurem Natrium, Vanillin, Morphin, Phloroglucin eine gelbe Färbung, dagegen mit Phenol, β-Naphthol, Guajakol, Kreosot, Resorcin, Orcin, Brenzcatechin, Hydrochinon, Gallussäure, Pyrogallussäure und Gerbsäure zwei oder mehrere aufeinanderfolgende Färbungen. Die Empfindlichkeit beider Reagentien gegen künstliches Guajakol, käufliches Guajakol und Kreosot nimmt vom ersten zum dritten allmählich ab. Thymol giebt mit Eisenchlorid einen in Alkohol löslichen, mit Kaliumferricyanid einen unlöslichen Niederschlag, während Eugenol das umgekehrte Verhalten zeigt. Morphin giebt, wie Thymol, mit Kaliumferricyanid einen in Alkohol unlöslichen Niederschlag. Ein Vortheil der Kaliumferricyanidlösung besteht darin, dass sie bei alkalischen oder schwachsauren Flüssigkeiten ohne Neutralisation angewendet werden kann. Reducirende Körper, wie Natriumphosphit und -hypophosphit, Formaldehyd und Natriumsulfit stören die Reactionen des Kaliumferricyanids, was beim Eisenchlorid auch der Fall ist.

Herstellung von Antiseptica aus gewissen Phenolderivaten etc. Das Verfahren besteht im Wesentlichen darin, gewisse Phenolverbindungen, wie Holzkreosot, Guajakol, Gemische von Kreosot und Tannin oder von Guajakol und Tannin u. dergl., wie sie zur Behandlung der Tuberkulose verwendet werden, geschmack- und geruchlos zu machen. Die Phenole werden mit Formaldehyd und Salzsäure gemischt und das harzige Product wird durch wiederholtes Waschen mit siedendem Wasser gereinigt. Engl. Patent 5650. J. Brissonnet, Paris [1]).

Verbindungen des Wismuths mit Phenolen entstehen, wenn man in dem Wismuthhydroxyd $O = Bi - OH$ den Sauerstoff durch zweiwerthige Phenolreste ersetzt. So entsteht nach E. Richard [2]) aus $C_6H_4(OH)_2$ unter Ausscheidung eines Moleküls Wasser eine Verbindung von der Formel



Körper von dieser Zusammensetzung erhält man durch Mischung der Phenollösung mit der Lösung einer entsprechenden Wismuthverbindung. Wenn man z. B. zu einer lauwarmen Pyrokatechinlösung eine Wismuthtartratlösung in der den Molekularverhältnissen entsprechenden Menge zusetzt, so nimmt die Mischung erst eine gelbe Farbe an, trübt sich später und scheidet schliesslich eine gelbe Verbindung von der Formel $C_6H_4O_2 = Bi - OH$

1) Chem.-Ztg. 1900, S. 628.
2) Journ. de Pharm. et Chim. 1900, 6, XII, No. 4.

aus, die als Bismuthyl-Pyrokatechin zu bezeichnen ist. Dasselbe ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Chloroform und giebt beim Glühen Wismuthoxyd. Mit Resorcin oder Hydrochinon konnte Verf. eine ähnliche Verbindung nicht erhalten. Dagegen gaben andere Phenole mit zwei OH-Gruppen in der Orthostellung entsprechende Wismuthverbindungen, z. B. wurde auf die oben beschriebene Weise Bismuthylhomopyrokatechin erhalten, ein Körper, welcher dem Bismuthylpyrokatechin ganz ähnlich ist. Auch die Protokatechusäure giebt eine analoge Verbindung, ebenso das Pyrogallol sowie die Gallussäure, während Phloroglucin in der angegebenen Weise nicht reagirt. Da also die Gegenwart und die Stellung zweier OH-Gruppen in den Phenolen eine wichtige Rolle bei der Bildung der erwähnten Wismuthverbindungen spielen, erklärt Richard diese Verbindungen in der Weise, dass sich das Wismuth mit zwei Valenzen mit den Phenolen verbindet, während die dritte Valenz durch ein OH gesättigt wird.

Die Egole. Neue, allgemeine Antiseptica; von E. Gautrelet[1]). Die durch Nitriren der Phenol-p-sulfonate entstehenden o-Nitrophenolkresol- und thymol-p-sulfonate nehmen leicht eine gewisse Menge Hg (auf je 1 Atom Phenol $^1/_2$ Atom Hg) auf. Dadurch entstehen die Quecksilber-Kaliumverbindungen dieser o-Nitrophenolsulfosäuren, die der Verfasser allgemein „Egole", speciell „Phenegol", „Kresegol" und „Thymegol" nennt. Es sind dies sehr beständige Verbindungen, in denen das Hg nur nach vorherigem Glühen mit Natronkalk oder Erhitzen mit $KClO_3$ und HCl nachgewiesen werden kann. Beim Glühen zersetzen sich die Egole zunächst zu Merkurirhodanat, darauf zu Quecksilbersulfid. Sie verbinden sich mit Jod und Arsen und zwar im Verhältniss von 1 Atom J bezw. As, auf 1 Atom Phenol. Durch Ferrosulfat werden sie zu farblosen Amidoverbindungen reducirt. Aus stark verdünnt-alkoholischen Lösungen lassen sich die rothbraune Pulver vorstellenden Egole, freilich nur sehr schwer, in Form rhombischer Krystalle erhalten; sie sind in Wasser sehr leicht löslich, in Alkohol dagegen völlig unlöslich. Die wässerigen Lösungen sind neutral, geruch- und geschmacklos, weder ätzend, noch reizend; sie koaguliren Albumin nicht, werden durch organische Substanzen nicht zersetzt, fällen aber die Toxine. Die Egole sind als ungiftig zu betrachten, da erst Gaben von 2 g pro kg Körpergewicht, subcutan angewendet, tödtlich wirken, während sie in den Magen gebracht, Brechen erregen. Die Ausscheidung der Egole aus dem Körper ist eine sehr rasche. Die starke antiseptische Wirkung ergiebt sich daraus, dass die Mikroben in einer 4 $^0/_{00}$igen Lösung zu Grunde gehen.

Ueber die Synthese des Phenols durch Acetylen; von Berthelot[2]). Reines, trocknes Acetylen wird in langsamem Strom etwa 8 Stunden lang durch Schwefelsäure, die zu $^1/_3$ ihres Ge-

1) Compt. rend. 129, 113—14.
2) Annal. de Chim. et de Phys. (7) 17, 289—297.

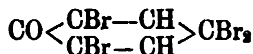
wichts aus Anhydrid besteht, geleitet. Die Reaction geht unter schwacher Wärmeentwickelung vor sich. Man verdünnt hierauf die Flüssigkeit mit dem 15fachen Volumen Wasser, neutralisirt sie genau durch Aetzkali und unterwirft sie der fractionirten Krystallisation. Hierbei scheidet sich nach und nach das Kaliumsulfat und ein kürzlich von Schröter beschriebenes, schwerlösliches Sulfosalz ab. Auf Zusatz des gleichen Volumens Alkohol zur Mutterlauge kann man die Ausscheidung dieser beiden Salze vervollständigen. Beim Verdampfen der alkoholischen Mutterlauge auf dem Wasserbade hinterbleibt ein anderes Sulfosalz in Form eines amorphen, spröden Harzes, das 25,3 % K enthält und dessen Zusammensetzung der Formel $(C_2H_2)_3(SO_4KH)_4$ entspricht. Die Verbindung ist also das Triacetylenotetrasulfonat. Dieses Salz wurde mit dem gleichen Gewicht Aetzkali gemischt, die Mischung in eine tubulirte Retorte gegeben und unter gleichzeitigem Durchleiten von H 20 Minuten lang im Oelbad auf 180—220° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Inhalt der Retorte vorsichtig mit H_2SO_4 angesäuert und darauf destillirt. Hierbei ging eine beträchtliche Menge Phenol über, das durch Abdampfen des Destillats unter Zusatz von KOH gewonnen und durch Ueberführung in Pikrinsäure identificirt wurde. Der saure Retortenrückstand wurde von Neuem mit KOH gesättigt, auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, mit neuen Mengen KOH gemischt, im Oelbad eine halbe Stunde lang auf 250° erhitzt und weiter wie oben behandelt. Man erhielt auf diese Weise von Neuem Phenol in noch grösserer Menge, wie nach dem ersten Erhitzen. Wurde der Rückstand der zweiten Destillation nochmals in gleicher Weise, wie der der ersten Destillation behandelt, mit dem Unterschied, dass das Erhitzen im Sandbade bis zur Dunkelrothgluth gesteigert wurde, so lieferte eine dritte Destillation nochmals Phenol, aber in bedeutend geringerer Menge. Im Ganzen wurden auf diese Weise 10—15 % des verwendeten Acetylens in Phenol verwandelt.

Verflüssigung von Phenol. Acidum carbolicum liquefactum bereitet man meist in der Weise, dass man das krystallisirte Phenol nach Zusatz der erforderlichen Wassermenge auf dem Wasserbade erwärmt. Nach einer Mittheilung von Trillier erhält man flüssige Carbolsäure in einfachster Weise, wenn man zu dem krystallisirten Phenol das Wasser hinzufügt, das Gefäss sorgfältig verschliesst und umgekehrt aufstellt. Die Lösung vollzieht sich dann innerhalb 24 bis 36 Stunden von selbst. Das zugesetzte Wasser muss natürlich nach Umkehren der Flasche mit dem krystallisirten Phenol in Berührung bleiben [1]).

Die Constitution des Tribromphenolbroms ergiebt sich nach Thiele und Eichwede [2]) daraus, dass sich durch Behandeln mit Bleiacetat 2 Bromatome gegen Sauerstoff austauschen lassen, und dass dadurch das 2,6-Dibromchinon als gelbe Krystalle vom

1) Bull. commerc. 1900. 2) Chem. Ztg. 1900, Rep. 108.

Schmelzpunkt 137° C. entsteht. Durch schweflige Säure lässt sich dieses in das Dibromhydrochinon (Schmelzpunkt 63°) umwandeln. Demnach ist die Formel des Tribromphenolbroms

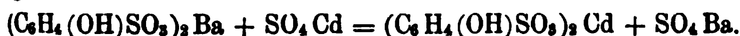


$$CO<\genfrac{}{}{0pt}{}{CBr-CH}{CBr-CH}>CBr_2$$

d. h. es ist ein Dibromchinon, in welchem ein Sauerstoff durch 2 Atome Brom ersetzt ist. Die starken Oxydationswirkungen des Körpers stehen damit im Einklang.

Die Farbe der Pikrinsäure und ihrer Lösungen. Pikrinsäure ist in der Regel mehr oder weniger intensiv gelb gefärbt, durch Umkrystallisiren aus starker Salzsäure kann sie jedoch nahezu farblos erhalten werden. Wird eine so umkrystallisirte Pikrinsäure zur Entfernung der Salzsäure mit Wasser ausgewaschen, so färbt sie sich wieder gelb. Auch die nur schwach gelb gefärbte Mutterlauge nimmt beim Verdünnen mit Wasser eine viel intensivere Färbung an. Wird reine gelbe Pikrinsäure im evacuirten Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet, so nimmt die Färbung mehr und mehr ab, ohne jedoch gänzlich zu verschwinden. Alle diese Erscheinungen lassen sich nach W. Marckwald[1]) durch die Theorie der elektrolytischen Dissociation erklären, wenn man annimmt, dass die Pikrinsäure an sich farblos oder nahezu farblos ist, dass aber die Ionen $C_6H_2(NO_2)_3O$ gelb gefärbt sind. Als starke Säure ist die Pikrinsäure in wässeriger Lösung weitgehend elektrolytisch dissociirt. Durch Einführung von Salzsäure oder einer ähnlich starken Säure in die Lösung werden die $C_6H_2(NO_2)_3O$-Ionen verdrängt und daher tritt die Gelbfärbung der Lösung zurück. Feuchte Pikrinsäure zeigt die Färbung der Ionen, ebenso auch geschmolzene Säure, weshalb auch farblose Säure eine intensiv gelbe Schmelze giebt.

Cadmium, Lithium und Magnesium sulfophenylicum. Unter den Sulfoderivaten des Phenols war es zuerst das Parasulfophenol oder die Phenolparasulfosäure, die, verbunden mit Zink 1867 von Menzner und mit Chinin 1871 von Rademacher für arzneiliche Zwecke empfohlen wurde. Bart und Senhofer studirten die Sulfoderivate eingehend, stellten Kalium-, Natrium-, Baryum-, Blei- und Kupfersulfophenylat 1876 dar, Tarozzi fügte dieser Reihe von Salzen 1896 noch das Wismuthsalz und Zanardi das Silbersalz 1897 zu. Auf Grund theoretischer Erwägungen über ihre desinficirende Kraft hat neuerdings Julius Baldaccini[2]) auch noch das Cadmium-, Lithium- und Magnesiumsulfophenylat dargestellt. — Cadmiumsulfophenylat stellte er durch Wechselzersetzung nach folgender Formel dar:



$$(C_6H_4(OH)SO_3)_2Ba + SO_4Cd = (C_6H_4(OH)SO_3)_2Cd + SO_4Ba.$$

Nach dem Abfiltriren des Baryumsulfates und Concentriren der

1) Ber. d. D. chem. Ges. 1900, 1128.
2) Bollet. Chim.-Farm. 1899, 735.

Lauge krystallisiren Prismen heraus, die sich leicht in Wasser und Alkohol lösen. Wenn man Parasulfophenylsäure mit überschüssigem Cadmiumcarbonat oder mit seinem Hydrat neutralisirt, filtrirt, eindampft, mit Alkohol aufnimmt, um das Salz eventuell von anhängendem Sulfat zu befreien und aus Wasser umkrystallisirt, so erhält man etwas grössere Krystalle. Die käufliche Phenolsulfonsäure (Aseptol), welche eine Mischung von Para- und Metaphenolsulfosäure mit wechselnden Mengen von Phenol und Schwefelsäure darstellt und durch Lichteinwirkung mehr oder weniger gefärbt ist, kann man zur Darstellung des Salzes nicht benutzen. — Das Lithium- und Magnesiumsalz kann ebenso durch Wechselzersetzung, wie durch Neutralisation mit den betreffenden Carbonaten dargestellt werden. Ersteres krystallisirt in sehr kleinen Prismen, letzteres in grösseren hygroskopischen Krystallen. Alle drei Verbindungen geben mit Eisenchlorid die bekannte violette Färbung. Mit Schwefelwasserstoff und Schwefelammon giebt das Cadmiumsalz einen braungelben Niederschlag. Das Lithiumsalz giebt eine rothe Flamme, wenn seine alkoholische Lösung angezündet wird. Einen krystallinischen Niederschlag beim Schütteln mit Natriumammonphosphat giebt das Magnesiumsalz. Mangelhafte Darstellungsmethoden können Verunreinigungen durch Schwefelsäure, Baryum und Phenol im Gefolge haben, die die üblichen Reagentien verrathen. Die Eigenschaften der Säure und die des Cadmiums lassen das Cadmiumparasulfophenylat in der Augenheilkunde empfehlenswerth erscheinen. Die desinficirende Kraft der Phenolsulfonsäure und die lösenden Eigenschaften des Lithiums scheinen ihrer Verbindung eine gute Vorbedeutung in der Behandlung harnsaurer Diathese, innerlich genommen oder äusserlich der Blase applicirt, zu versprechen, während das Magnesiumsalz wohl eine Rolle als zu gleicher Zeit desinficirendes Purgans spielen kann — was ja allerdings erst klinische Versuche klarlegen müssen.

Bestimmung des Metakresols in Kresolgemischen. Bei der grossen Bedeutung, die heutzutage das Cresylit, als Ersatz der Pikrinsäure, zum Füllen von Sprenggeschossen hat, ist die Bestimmung des Metakresols in Kresolgemischen sehr wichtig. Das Cresylit wird durch Behandeln des Kresols, wie es bei der Carbolsäurefabrikation abfällt, mit Salpetersäure gewonnen. Das Kresol besteht bekanntlich aus einem Gemisch der drei Isomeren: o-, m- und p-Kresol; das durch Behandeln mit Salpetersäure allein erhaltene Nitroproduct ist jedoch ausschliesslich Trinitro-m-Kresol; o- und p-Kresol verbrennen bei Gegenwart von Salpetersäureüberschuss vollständig zu Oxalsäure. Da nun bei diesem Prozess unnöthige Salpetersäure verbraucht wird, so ist es von grosser Wichtigkeit, das allein werthvolle m-Kresol seinem Gehalt nach zu kennen. Durch wiederholte fractionirte Destillation kann man das bis 188° siedende o-Kresol vollständig ausscheiden, m-Kresol und p-Kresol lassen sich jedoch auf diese Weise nicht trennen.

Zur Bestimmung des m-Kresols in Gemischen hat nun Raschig[1]) ein Verfahren ausgearbeitet, das absolut genaue Resultate ergiebt und auf der Ueberführung des m-Kresols durch Behandeln mit Salpetersäre im Ueberschuss in Trinitro-m-Kresol beruht, welch' letzteres sich als in Wasser ganz unlöslich leicht abscheiden und wägen lässt. Das abgeschiedene Trinitro-m-Kresol ist genau proportional dem m-Kresol und zwar liefert stets 1 % m-Kresol 1,74 Nitroproduct. Die Anwesenheit von Phenol, Xylenol schadet bei der Bestimmung nicht. 10 g Kresolgemisch werden in einen kleinen Erlenmeyer'schen Kolben gewogen und mit 15 cc gewöhnlicher Schwefelsäure von 60° Bé. sulfonirt. Der entstandenen Sulfosäure darf freies Kresol nicht mehr beigemischt sein. Den Kolben stellt man dann eine Stunde lang in einen mit Dampf geheizten Trockenschrank. Der Inhalt wird sodann in einen weithalsigen Literkolben gegossen und an der Wasserleitung abgekühlt, wobei die Sulfosäure sich an die Wandung des Kolbens anlegt. Die geringen Reste der Sulfosäure, die in dem Erlenmeyer'schen Kolben zurückgeblieben sind, werden in 90 cc Salpetersäure von 40° Bé. in Lösung gebracht und diese Lösung auf einmal und schnell in den Literkolben gegossen. Ein Ueberschuss an Säure ist unumgänglich nothwendig, da sonst die Nitrirung und Oxydirung zu schnell verläuft und eine gründliche Mischung der Salpetersäure mit der Sulfosäure nicht möglich ist. Durch kräftiges Schütteln ist die ganze Sulfosäure nach 20 Secunden gelöst. Es tritt nun eine heftige Reaction ein, weswegen man den Kolben unter einen Abzug stellen muss, die klare Flüssigkeit theilt sich, Oeltropfen von Trinitrokresol scheiden sich aus und setzen sich zu Boden, nach 5 Minuten ist die Reaction vollendet. Man spült nun den Kolbeninhalt in eine Schale, die 40 cc Wasser enthält und spült mit weiteren 40 cc Wasser nach. Das Oel erstarrt hierbei zu einem Krystallbrei von Trinitro-m-Kresol. Nach zwei Stunden filtrirt man dasselbe durch ein papierenes Saugfilter ab, wischt gut aus, trocknet bei 95 bis 100° zur Gewichtsconstanz und wägt.

Trennung von m- und p-Kresol. Bekanntlich kommen im Steinkohlentheer und daher auch in dem Phenolgemisch, welches aus ihm hergestellt wird, alle drei Kresole vor. Es gelingt nun wohl durch oft wiederholte fractionirte Destillation das o-Kresol, welches bei 188° siedet, von m- und p-Kresol, deren Siedepunkt bei 200° liegt, zu trennen. Man gelangt so zu einem Kresolgemische, das aus ungefähr 60 % m-Kresol und 40 % p-Kresol besteht; aber ein Verfahren, auch das p-Kresol vom m-Kresol zu trennen, war bisher nicht bekannt. Das nachstehend beschriebene Trennungsverfahren beruht darauf, dass die m-Kresolsulfosäure in Schwefelsäure sehr leicht löslich ist, während p-Kresolsulfosäure wie auch ihr Natriumsalz darin schwer löslich sind. Das technische Gemisch von m- und p-Kresol wird mit einer grösseren Menge von concentrirter oder rauchender Schwefelsäure,

1) Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, 750.

als zur Umwandlung der Kresole in ihre Sulfosäure erforderlich ist, so lange erhitzt, bis die Bildung der Sulfosäure erfolgt ist. Sodann lässt man das Reactionsproduct stehen, bis die p-Kresolsulfosäure auskrystallisirt ist, und trennt die Krystalle von der Mutterlauge. Die Krystalle der p-Kresolsulfosäure scheiden sich besonders schnell und schön ab, wenn nach der Sulfurirung eine geringe Menge Wasser in das Gemisch gegeben wird. Es kommt dann ein Hydrat der p-Kresolsulfosäure zur Abscheidung. Da, wie oben angegeben, auch das Natriumsalz der p-Kresolsulfosäure in Schwefelsäure unlöslich ist, so kann man auch nach erfolgter Umwandlung der beiden Kresole in ihre Sulfosäure durch Zusatz von Natriumsulfat oder anderen leicht löslichen Natriumverbindungen, wie das Acetat, Carbonat oder Chlorid, die p-Kresolsulfosäure in ihr Natriumsalz umwandeln, dass dann ebenfalls auskrystallisirt. Aus den Sulfosäuren gelangt man durch Abspaltung der Sulfogruppen in üblicher Weise mittelst überhitzten Wasserdampfes wieder zu den Kresolen. D. R.-P. 112545. Dr. F. Raschig, Ludwigshafen a. Rh.[1]).

Ueber das Verhalten des Phenols und der isomeren Kresole gegen Brom, namentlich in Rücksicht auf ihre quantitative Bestimmung in Gemischen, veröffentlichten Ditz und Cedivoda[2]) eine ausführliche Arbeit.

Trijod-m-Kresol wird nach Kalle & Co.[3]) dargestellt, indem man auf eine Lösung von 1 Mol. m-Kresol in 3 Mol. Natronlauge 6 Aequivalente Jod einwirken lässt, sei es als Lösung, sei es in Form von Jodverbindungen und einer Jod frei machenden Substanz. Bisher wurde bei der Darstellung von der Kresotinsäure ausgegangen.

Aethylphenole stellten Jannasch und Rathjen[4]) dar, indem sie Aethyläther mit Aluminiumchlorid auf Phenol einwirken liessen. Je nach den Verhältnissen wurde Di- bezw. Tetraäthylphenol erhalten. Diäthylphenol $C_6H_3(C_2H_5)_2OH$ bildet einen schön krystallisirenden Körper vom Schmp. 70° und Siedep. 239°, in Wasser nur sehr wenig, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform. Trinitrodiäthylphenol $C_6(NO_2)_3(C_2H_5)_2OH$ wird erhalten durch Nitrirung des in Eisessig gelösten Diäthylphenols mittelst rauchender Salpetersäure. Es bildet grosse, rhombische Krystalle, die bei 91° schmelzen und in Wasser mit gelber Farbe löslich sind. Tetraäthylphenol $C_6H(C_2H_5)_4OH$ bildet lange, breite Nadeln, die bei 45° schmelzen und mit Ausnahme von Wasser in allen anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich sind.

Die Arzneimittel der Phenetidingruppe; von Springer[5]).

Verwendung des Tetrachlorhydrochinons zur Charakterisirung und Trennung der fetten Säuren; von L. Bouveault[6]). Das

1) Ztschr. f. angew. Chem. 1900, S. 750. 2) ebenda 1899, 873; Pharm. Centralh. 1900, S. 107. 3) Chem. Ztg. 1900, 41. 4) Ber. d. D. chem. Ges. 1899, 32, 2391. 5) Pharm. Ztg. 1900, S. 125. 6) Compt. rend. 129, 53—56.

Tetrachlorhydrochinon ist ein vorzügliches Reagens zur Charakterisirung und Trennung der aliphatischen Säuren. Es bildet beim Erhitzen mit überschüssigem Säurechlorid am Rückflusskühler unter Austritt von HCl gut definirte Di- oder Monosäureester der betreffenden Säure von der allgemeinen Formel $C_6Cl_4(OCOR)_2$, bezw. $C_6Cl_4(OCOR)(OH)$. Die Disäureester sind sehr gut krystallisirende, luftbeständige Verbindungen, die sich sehr leicht in Aether, Benzol, Chloroform, weniger in Benzin, leicht in siedendem Alkohol lösen; sie sind dagegen in kaltem Alkohol und Methylalkohol schwer, in Wasser garnicht löslich. Beständig gegen verdünnte Säure und Alkalien, werden sie durch alkoholisches Kali leicht in ihre Componenten gespalten. Die etwa gleichzeitig entstandenen Monosäureester lassen sich durch verdünntes Alkali leicht von den Diestern trennen, sie sind in Alkohol leichter, in Benzin weniger leicht löslich. — Zur Darstellung des Tetrachlorhydrochinons wird eine wässerige Suspension von Chloranil unter Vermeidung einer Temperatursteigerung mit SO_2 gesättigt und diese Operation in Zwischenräumen von 24 Stunden 2 bis 3 mal wiederholt. Die Krystallmasse wird alsdann nach einander mit siedendem Wasser und siedendem Benzol ausgelaugt und der Rückstand aus Eisessig umkrystallisirt. — Der Tetrachlorhydrochinondiessigsäureester schmilzt bei 245°, der Dipropionsäureester bei 160°, der Dibuttersäureester bei 137°, der Di-α-dimethylisokrotonsäureester bei 130—134° und der Mono-α-dimethylisokrotonsäureester bei 132°.

Prüfung von Kreosot. Da die hauptsächlichsten und wirksamsten Bestandtheile des Kreosots, das Kreosol und Guajakol, sämmtlich Methoxylgruppen enthalten, schlagen B. Hafner und W. Kreisel[1]) vor, die quantitative Methoxylermittelung des Kreosots zu einer Werthbestimmung desselben heranzuziehen. Die Verf. führten eine Anzahl derartiger Untersuchungen nach der Zeisel'schen Methode aus. Sie bedienten sich dabei des Zeisel'schen Apparates, verwendeten jedoch als Waschflüssigkeit die von Glücksmann vorgeschlagene Kaliumarsenitlösung und bestimmten das ausgeschiedene Silberjodid indirect nach der Volhard'schen Methode in der von Gregor angegebenen Weise. Ihre Arbeiten führten zu der interessanten Thatsache, dass der Methoxylgehalt eines Kreosots mit dem spec. Gew. ziemlich parallel fällt und steigt. Soll nun das Kreosot mindestens 50 % Guajakol resp. seiner Homologen enthalten, so wird man Kreosotsorten mit einem niederen spec. Gew. als 1,07 vom pharmaceutischen Gebrauche ausschliessen müssen, wie es auch das Deutsche Arzneibuch thut, während die Pharmacopoea Austr. Ed. VII in dieser Beziehung noch den grossen Spielraum von 1,03—1,08 gestattet. Die Verf. besprechen dann einige weitere, in der österreichischen Pharmakopöe enthaltenen Methoden zur Prüfung des Kreosots, wobei ihr Urtheil sehr zu Gunsten der im Deutschen Arzneibuch

1) Ztschr. d. Allgem. österr. Ap.-V. 1900, No. 21.

hierüber gegebenen Vorschriften ausfällt. Sie fassen das Urtheil ihrer Untersuchungen folgendermaassen zusammen: „Nach alledem lässt sich behaupten, dass das spec. Gew., die procentische Ermittelung von Fractionen bestimmter Temperaturen und die Bestimmung der Methoxylzahl die zuverlässigsten Kriterien zur Beurtheilung von Kreosotsorten abgeben. Als Norm könnten gelten: 1. Spec. Gew.: Minimum 1,07; 2. Minimum 75% der Fraction 200 bis 220°; 3. eine Methoxylzahl Minimum 12%, entsprechend einem Minimalgehalt von 48% an Guajakol.

Eosolsaure Salze nennt Wendt[1]) die Salze der Sulfosäuren aliphatischer Kreosotester, welche nach D. R.-P. 94078 dargestellt und von der Berliner Capsulesfabrik Joh. Lehmann in den Handel gebracht werden. — Calcium eosolicum, das Calciumsalz des Trisulfoacetylkreosots, von der Formel $(C_9H_7S_3O_{12})_2Ca_3$ ist ein graues Pulver mit etwas stechendem, ätherischen Geruch und wenig scharfem Geschmack. Es ist löslich in 8—10 Th. kalten und 7 Th. heissen Wassers, wenig löslich in Alkohol und unlöslich in Chloroform und Terpentin, aber sehr leicht löslich in Salz- und Citronensäure, während es sich nur langsam in Essigsäure löst. Das Präparat soll als Antisepticum sowie bei Diabetes, Phthisis, Nephritis usw. Anwendung finden. Dosis 0,3—0,75 g mehrmals täglich. Die klinische Wirksamkeit des Präparates scheint in erster Linie darauf zu beruhen, dass es dem Organismus eine grössere Widerstandskraft gegen die Ausbreitung bacterieller Processe verleiht. In dieser Grundeigenschaft scheinen seine übrigen heilsamen Wirkungen zu beruhen, die sich als antipyretische, analgetische und stimulirende kundgeben. Ausser dem Kalksalz wird das Silbersalz, das Argentum eosolicum C_6H $OCH_3 . OC_2H_3O . Ag_3(SO_3)_3$, resp. $C_9H_7Ag_3S_3O_{12}$ und das Chininsalz, Chininum eosolicum $(C_9H_7S_3O_{12})(C_{20}H_{24}N_2O_2)_3$ in den Handel gebracht, ersteres als Mittel gegen Gonorrhoe, letzteres zur Behandlung von Malaria, Influenza usw.

Ueber Sulfosot-Syrup. Sulfosot ist kreosotsulfosaures Kalium und enthält als solches die wirksamen Stoffe des Kreosots, die Diphenole und deren Ester in Form eines Kaliumsalzes. Es ist eine braune, in Wasser leicht lösliche, syrupdicke Flüssigkeit und kann wegen seines grossen Bestrebens, Wasser anzuziehen, nicht als reines Salz, sondern nur in der Form eines Syrups von stets gleichbleibender Zusammensetzung in den Handel kommen. Dieser von Hoffmann-La Roche & Co. (Basel) in den Verkehr gebrachte Sulfosot-Syrup ist nach Angaben von Goldmann[2]) absolut ungiftig und frei von jeder Aetzwirkung, ist völlig geruchlos und von angenehm bitterlich-süssem Geschmack. Er kann unverdünnt oder gemischt mit Milch, Wasser, Wein usw. genommen werden. In 15 g Sulfosotsyrup sind 10 g reines Kreosot enthalten.

Ueber Creosin; von Bosio[3]). Ausgehend von der Erfahrung,

1) Aerztl. Rundsch. 1900, No. 18.
2) Wien. Med. Presse 1900, 1651.
3) Giornale di Farmac. di Chim. e di Scienze aff. 1899, S. 489.

dass alle Kreosotpräparate, in denen die ätzenden Eigenschaften des Kreosots durch Ueberführung in seine Salze oder Ester beseitigt sind, mit der Aetzwirkung auch einen Theil der Heilwirkung verlieren, war Bosio bemüht, eine Form für die Darreichung des Kreosots zu finden, bei welcher unter Beseitigung der Aetzwirkungen und des schlechten Geschmacks die volle Wirkung gewahrt blieb. Er glaubt, dies in seinem Creosin erreicht zu haben, das neben Kreosot noch Jod, unterphosphorigsauren Kalk und Perubalsam enthält. Das Creosin ist eine klare gelbe Flüssigkeit von nicht unangenehmen Geschmack, die in Wasser in allen Verhältnissen löslich und mit Wein, Milch oder Suppe völlig mischbar ist. Die mit dem Präparat bisher gemachten Erfahrungen sollen die allergünstigsten sein.

Darstellung krystallisirter Guajakolsulfosäure. Molekulare Mengen von geschmolzenem reinem Guajakol und concentrirter Schwefelsäure werden unter Rühren langsam gemischt, wobei die Temperatur nicht über 70—80° steigen darf. Nach beendeter Reaction wird die überschüssige Schwefelsäure durch Verdünnen mit Wasser, Neutralisiren mit Baryumcarbonat und Filtriren entfernt. Aus der Lösung des guajakolsulfosauren Baryums erhält man die freie Säure durch Umsetzen mit Schwefelsäure. Schmelzpunkt über 270°. Die Constitution der Säure ist entweder (OH) 1. (OCH_3) 2. (SO_3H) 3. oder wahrscheinlicher (OH) 1. (OCH_3) 2. (SO_3H) 5. D. R.-P. 109789. F. Hoffmann, La Roche & Co. in Grenznach [1]).

Ueber ein neues Guajakolpräparat „Gujasanol"; von A. Einhorn [2]). Die Jatrochemie hat sich seit langem bemüht, die aus dem Kreosot isolirten reinen Phenole, das Kreosol und besonders das Guajakol, durch Abstumpfung des Hydroxyls mit einer Säuregruppe — also durch Ueberführung in die Phenolester — in bekömmlichere Verbindung überzuführen, denen die störenden Nebenwirkungen nicht mehr zukommen und die im alkalischen Darmsafte, resp. im Kreislauf, die Phenole wieder abspalten. Die bisher dargestellten und gebrauchten Verbindungen sind nun sämmtlich unlöslich, ausgenommen das Thiokol, dem aber die Fähigkeit, im Organismus Guajakol abzuspalten, fehlt. Weitere, wasserlösliche Präparate sind bisher nicht bekannt geworden. Verf. hat nun mit Hütz vor einiger Zeit ein Verfahren zur Herstellung wasserlöslicher Guajakol- und Kreosolverbindungen gefunden. Dieselben werden durch Einwirkung substituirter Ammoniake auf die Chloracetylverbindungen der Phenole erhalten. Von den auf diese Weise dargestellten Verbindungen hat sich bis jetzt das salzsaure Salz des Diäthylglykokollguajakols $C_6H_4{<}^{OCH_3}_{O-CO-CH_2-N(C_2H_5)_2-HCl}$ für medicinische Zwecke am geeignetsten erwiesen. Dasselbe wird von den Farbwerken vormals Meister Lucius & Brüning in

1) Chem. Ind. 1900, S. 165.
2) Münch. med. Wochenschr. 1900, S. 10.

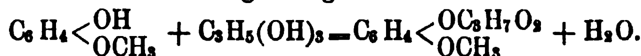
Höchst a. M. dargestellt und kommt unter dem Namen Gujasanol in den Handel. Es krystallisirt in weissen Prismen vom Schmelzpunkte 184°, die schwach nach Guajakol riechen, einen salzigen, bitteren Geschmack haben und in Wasser ausserordentlich leicht löslich sind. Die wässerige Lösung reagirt gegen Lackmus neutral und lässt auf Zusatz von kohlensauren Alkalien das freie Diäthylglykokollguajakol in Form eines basischen Oels ausfallen. Es ist ungiftig, ätzt nicht, wird leicht absorbirt und wirkt anästhesirend, antiseptisch und desodorirend. Ohne Aufstossen, Erbrechen oder sonstige Schädlichkeiten zu verursachen, kann es bis zu 12 g täglich per os (Dosirung 3 g in Oblate) oder subcutan verabreicht werden. Es scheint berufen zu sein, bei der Behandlung der Tuberkulose eine Rolle zu spielen.

Die Einwirkung der Salpetersäure auf Trichlor-Guajakol. Bei einer früheren Arbeit hatte M. H. Cousin gefunden, dass durch Einwirkung von Salpetersäure auf Tetrachlor- und Tetrabrom-Guajakol Derivate des Brenzcatechins entstehen. Er fand nun neuerdings[1]), dass Salpetersäure sich gegen Trichlor-Guajakol anders verhält und kein Derivat der Brenzcatechingruppe liefert, sondern einen Körper, der gleichzeitig ein Product der Condensation wie der Oxydation ist, der die Zusammensetzung $C_{13}H_6Cl_5O_4$ besitzt und dessen Constitutionsformel entweder



lautet. Die Reaction verläuft jedenfalls derart, dass unter dem Einfluss der Salpetersäure 2 Mol. des Trichlor-Guajakol, $C_6HCl_3 . OH . OCH_3$, sich vereinigen, indem das eine 1 Atom H, das andere 1 Atom Cl verliert, und zugleich das eine Molekül Trichlor-Guajakol verseift und in Trichlor-Pyrocatechin verwandelt wird, während gleichzeitig die Salpetersäure als Oxydationsmittel 2 Atome Wassertoff, das eine aus der Hydroxylgruppe des nicht verseiften Trichlor-Guajakols, das andere von dem Molekül, welches seine Methoxylgruppe verloren hat, wegnimmt.

Guajamar. Als ein vortheilhaftes Ersatzmittel für Guajakol und Kreosot empfiehlt Georg Butler[2]) das von Endemann dargestellte Guajakolderivat Guajamar, einen Glycerinäther des Guajakols. Die Umsetzung erfolgt in dieser Weise:



$$C_6H_4<^{OH}_{OCH_3} + C_3H_5(OH)_3 = C_6H_4<^{OC_3H_7O_2}_{OCH_3} + H_2O.$$

Dieses Derivat ist ein trockenes weisses krystallinisches Pulver, Schmelzpunkt 75° C., löslich in Alkohol, Chloroform, Aether, Glycerin und Wasser, besitzt einen bitter aromatischen Geschmack und ist nicht hygroscopisch. In reinem Zustande wirkt Guajamar

1) Journ. de Pharm. et de Chim. 6, Ser. t. XII, 97.
2) Les. nouv. remèd. 1900, 33.

stark antiseptisch; es kann in Mischung mit Chinin, Leberthran, Pepsin etc. angewandt werden. Im Magen spaltet es sich in Guajakol und Glycerin. Verf. hat es in Gaben von 0,2 bis 1 g bis dreimal täglich in zahlreichen Fällen von Typhus mit Erfolg angewandt und stets eine starke Temperaturabnahme constatirt. Bei Muskelrheumatismus eignet sich am besten eine Salbe aus 7,5 Guajamar und 30,0 Lanolin. Bei Lungenleiden kann dieses Derivat Kreosot vorzüglich ersetzen, und es hat dem Kreosot gegenüber den Vorzug, die Magenthätigkeit anzuregen. Man kann dasselbe auch als Waschmittel bei Verbrennungen, syphilitischen Geschwüren mit Vortheil benutzen. Ferner findet es Anwendung bei Blasenleiden, Magen- und Darmstörungen, Tripper, chronischer Diarrhöe und wirkt hierbei stets als ausgezeichnetes Antiseptikum.

Guajacolum cacodylicum oder *Cacodyliacol,* wie es v. Barbary und Rebec[1]) kurz nennen, soll ein ganz ausgezeichnetes Mittel gegen die Tuberkulose sein. Man giebt es am besten in öliger Lösung in Form subcutaner Injectionen. Es bildet weisse, in Wasser, Alkohol, Glycerin und Alkoholäther lösliche, in reinem Aether unlösliche Krystalle von der Formel $As(CH_3)_2O_2(C_6H_4OCH_3)$ und schwach ätzendem Geschmack. Mit Silbernitrat giebt es einen schwarzbraunen Niederschlag, mit Fe_2Cl_6 die bekannte Guajakolreaction, mit Kaliumpermanganat einen blutrothen Niederschlag. Kalte Schwefelsäure giebt einen rosa, dann grauen Niederschlag, der sich beim Erwärmen wieder auflöst. Alkalihypochlorite geben blutrothe Niederschläge.

c. Alkohole, Aldehyde, Säuren und zugehörige Verbindungen.

Gewinnung reinen Phenylpropylalkohols aus Gemischen mit Zimmtalkohol. In einigen natürlich vorkommenden Harzen und Balsamen, wie z. B. Xanthorroeaharz, Tolubalsam, Storax, Perubalsam, findet sich ausser Zimmtalkohol Phenylpropylalkohol $C_6H_5-CH_2-CH_2-CH_2OH$. Während es nicht gelingt, aus dem Gemisch den Phenylpropylalkohol durch Fractioniren rein darzustellen, gelangt man zu demselben leicht und in fast quantitativer Ausbeute, wenn man das Gemisch beider Alkohole mit etwa der gleichen Gewichtsmenge concentrirter Ameisensäure oder auch mit einer entsprechenden Menge verdünnter Ameisensäure, mit oder ohne Zusatz von wasserentziehenden Agenzien, wie Oxalsäure, Schwefelsäure, Salzsäure, Chlorzink etc., einige Stunden auf dem Wasserbade oder zum Kochen erhitzt, wobei der Phenylpropylalkohol in den Ameisensäureester übergeht, während der Zimmtalkohol vollständig in ein mit Wasserdampf nicht flüchtiges Harz umgewandelt wird. Man fällt das Reactionsproduct durch Wasser oder destillirt die überschüssige Ameisensäure ab und verseift das erhaltene Gemisch von nicht flüchtigem Harz und Phenylpropylformiat oder auch das aus diesem Gemisch

1) Bull. d. Sc. pharmacol. 1900, 4.

durch Wasserdampf zuvor abdestillirte Formiat und fractionirt schliesslich nochmals den so gewonnenen Phenylpropylalkohol. Der Alkohol soll für die Herstellung von Compositionen für Parfümeriezwecke Verwendung finden. D. R.-P. 116091. Schimmel & Co., Leipzig [1]).

Resaldol. Nach A. Eichengrün ist das von ihm dargestellte Resaldol die Acetylverbindung eines durch Condensation von μ-Chlormethylsalicylaldehyd mit Resorcin erhaltenen wasserlöslichen Productes, welches sowohl im neutralen, wie auch im Gegensatz zu den meisten gebräuchlichen Darmantisepticis in alkalischen Medien (Darminhalt) stark bactericide Wirkung besitzt. Dasselbe besitzt stark Eiweiss und Leim fällende Eigenschaften und einen stark adstringirenden Geschmack, letzterer wird durch Ueberführung in das Acetylderivat völlig beseitigt. Das Resaldol bildet ein hellbraunes, in Alkohol, Aceton, Essigäther und heissem Eisessig lösliches, in Wasser, Aether, Ligroïn, Benzol und Chloroform unlösliches Pulver, welches oberhalb 200° unter Zersetzung und Gasentwickelung schmilzt. Die Lösungen in Alkalien und concentrirter Schwefelsäure sind dunkelroth, die in Alkohol braunroth mit lebhafter Fluorescenz [2]).

Ueber die Darstellung des Anisaldehyds; von H. Labbé [3]). Verf. hat das Verfahren von Cannizaro in folgender Weise modificirt. 1 Theil Anethol wird mit 2 Theilen Eisessig verdünnt und in einen geräumigen Kolben mit 3,5 Theilen HNO_3 von 14° Bé vermischt. Man erhitzt anfangs vorsichtig bis zum Eintritt der Reaction und dann, sobald die erste stürmische Einwirkung vorüber ist, noch $^1/_2$ Stunde lang stärker, um die Oxydation zu vollenden. Der ungelöste Theil wird abgetrennt, die wässerige Flüssigkeit mit Soda gesättigt, die hierdurch abgeschiedenen Oeltropfen mit der Hauptmenge vereinigt und das Ganze mit Bisulfit geschüttelt. Der Krystallbrei wird abgesaugt, mit Alkohol und Aether gewaschen und aus ihm der Anisaldehyd in üblicher Weise abgeschieden. Die Ausbeute beträgt 69 bis 70 % der Theorie.

Ueber die quantitative Bestimmung des Vanillins wurden in letzter Zeit mehrere Arbeiten veröffentlicht und Methoden angegeben, welche sich zur Werthbestimmung desselben eignen. Die bekannteste Methode beruht auf der Eigenschaft des Vanillins als Aldehyd, mit schwefligsaurem Alkali eine Doppelverbindung zu bilden, durch deren Zerlegung mit Säuren, Extraction mit Aether und Verdampfen des letzteren man das Vanillin rein erhalten kann. Eine andere Methode wurde von Benedict und Strache ausgearbeitet; sie beruht auf der Fähigkeit der Aldehydgruppe, sich mit Phenylhydrazin zu condensiren. Bei dieser Methode benutzt man zur Condensation eine bekannte Menge Phenylhydrazin und bestimmt dann nach dem Abfiltriren des ausgeschie-

1) Ztschr. f. angew. Chem. 1900, S. 1297.
2) Apoth. Ztg. 1900, S. 254.
3) Bull. de la Soc. chim. de Paris (3) 21, 1076/77.

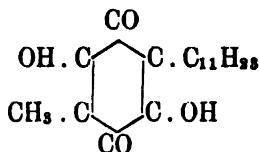
denen Hydrazons den Ueberschuss des Phenylhydrazins durch Oxydation mit Fehling'scher Lösung, indem man das Volumen des Stickstoffs, der dabei entweicht, misst. Aus diesem berechnet man das verbrauchte Phenylhydrazin bezw. die Menge des Aldehyds. Die dritte Methode ist die von Welmans[1]) vorgeschlagene Titration mit 1/2 alkoholischer Normalkalilauge. Nach Jos. Hanus[2]) kann keine dieser Methoden auf vollständige Genauigkeit Anspruch machen; Verf. stellte eine Reihe von Versuchen mit anderen Hydrazinverbindungen an und fand, dass sich das p-Bromphenylhydrazin vorzüglich eignet. Auf 1 Th. Vanillin werden 2—3 Th. Hydrazin genommen; das letztere wird in 50 cc heissem Wasser gelöst, die heiss filtrirte Lösung in einem Becherglase mit der Vanillinlösung vermischt und nach 4—5 Stunden der entstandene Niederschlag in einen bei 100° getrockneten und gewogenen, mit Asbest gefüllten Gooch'schen Tiegel filtrirt, der Niederschlag mit heissem Wasser gewaschen, bis das Filtrat Silbernitrat nicht mehr reducirt, bei 100° getrocknet und gewogen. Die Ausscheidung des Hydrazons geht besonders gut vor sich, wenn die Mischung der Vanillin- und Hydrazinlösung etwa 50° warm ist. — Vor der Welmans'schen Methode soll die von Hanus den Vorzug haben, das etwa vorhandene Vanillinsäure die Ergebnisse nicht beeinträchtigt; sie lässt sich überall dort anwenden, wo Vanillin in eine wässrige Lösung übergeführt werden kann, wenn nicht gleichzeitig andere Stoffe mit Aldehydgruppen zugegen sind.

Nachweis und Bildung von Vanillin in Kartoffelschalen. Neuere Versuche von W. Bräutigam[3]) haben erwiesen, dass das von ihm schon früher in den Kartoffelschalen beobachtete Vanillin darin von Anfang an nicht vorhanden ist, sondern sich erst durch Wärme und wahrscheinlich auch durch den Sauerstoff der Luft bildet. Welcher Art das zweifellos vorliegende Zwischenproduct ist, konnte Verf. bisher nicht feststellen. Auf die Menge des gebildeten Vanillins scheint die Sorte der Kartoffeln ebenso von Einfluss zu sein, wie die Wärme und die Wirkung des Luftsauerstoffs.

A. Heffter und W. Feuerstein[4]) lieferten *Beiträge zur Kenntniss der Embeliasäure,* welche in den Früchten von Ribes Embelia Burm. (Myrsinaceae) enthalten ist. Zu ihrer Gewinnung wurden die fein gepulverten Beeren im Percolator mit Aether erschöpft. Nach dem Abdestilliren des Aethers scheidet sich die rohe Embeliasäure ab, welche durch Umkrystallisiren aus Benzol und weiter aus Alkohol gereinigt wird. Die Ausbeute an reiner Substanz betrug 2,5 % der Droge. Die reine Embeliasäure schmilzt bei 142° C. Sie ist in Wasser unlöslich, löst sich aber in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von

1) dies. Ber. 1898, 363.
2) Ztschr. f. Unters. der Nahr.- u. Genussm. 1900, III, 531.
3) Pharm. Ztg. 1900, No. 17. 4) Arch d. Pharm. 1900, S. 15.

Ligroïn, in der Wärme leicht auf. Mit verdünnten Lösungen der Alkalihydroxyde giebt sie röthlich-violette Lösungen. Beim Erwärmen des Ammoniumsalzes auf dem Wasserbade entweicht alles Ammoniak, während die freie Säure krystallinisch zurückbleibt. Die alkoholische Lösung der Säure reagirt gegen Lackmus schwach sauer, mit Eisenchlorid giebt sie einen rothbraunen, mit Bleiacetat einen dunkelgrünen, mit Kupferacetat einen schmutziggrünen, gallertartigen, mit Zinkchlorid einen grauvioletten Niederschlag. Nach Zusatz von Sublimat- oder Silbernitratlösung bleibt die Flüssigkeit klar. Concentrirte Schwefelsäure löst Embeliasäure in der Kälte nur wenig, beim Erwärmen entsteht eine violettrothe Färbung, die in Wasser gegossen, sich unter Abscheidung gelber Flocken trübt. Die Elementaranalyse, sowie die Analyse des Silbersalzes führte zu der Formel $C_{18}H_{28}O_4$. Mit primären Aminen giebt die Embeliasäure gut krystallisirende Verbindungen. Es wurden dargestellt: 1. Anilinoembeliasäure $C_{24}H_{33}NO_3$, in dunkelvioletten, stark glänzenden Nädelchen vom Schmp. 185° C. 2. o-Toluidoembeliasäure, $C_{25}H_{35}NO_3$, schwarzblaue mikroskopische Nädelchen bei 130° C. schmelzend. 3. Methylaminoembeliasäure, $C_{19}H_{31}NO_3$, kupferrothe Blättchen vom Schmelzpunkt 166,5° C. Auf Grund ihres Verhaltens gegen Benzoylchlorid — Bildung einer Dibenzoylverbindung —, gegen nascirenden Wasserstoff — Bildung einer Hydroembeliasäure —, gegen Kaliumpermanganat — Bildung von Laurinsäure, sowie in Rücksicht auf ihre Färbung und ihre Passivität gegen Reagenzien nehmen die Verff. für die Embeliasäure folgende Constitutionsformel an:



Nach dem Einnehmen der Embeliasäure wird der Harn kirschroth gefärbt.

Gewinnung von Benzoësäure aus Steinkohlentheer. Das Leicht- und Mittelöl des Steinkohlentheers wird in geeigneten Colonnen-Apparaten derart fractionirt, dass man eine möglichst zwischen 160—240° siedende Fraction erhält, wie sie als Rohmaterial für die Gewinnung von Phenol und Kresol benutzt wird. Durch Auswaschen mit verdünnter Natronlauge vom spec. Gew. 1,10 in der Kälte entfernt man diese Substanzen. Das zurückbleibende Oel wird dann in ein doppelwandiges, mit directem oder indirectem Dampfe zu heizendes Rührgefäss übergeführt, welches mit Kühler und Condensationsvorrichtung derart verbunden ist, dass die übergehenden Gase und Dämpfe aufgefangen werden können. Man setzt dann zu diesem Oel Natronlauge vom spec. Gew. 1,40 in etwa der zweifachen Menge hinzu, wie sie zur Verseifung des im Oele enthaltenen Benzonitrils erforderlich ist, lässt den Rührer in Thätigkeit treten und erhitzt unter Einleitung von wenig Wasser-

dampf solange, als noch Ammoniak entweicht. Diese Operation ist in wenigen Stunden beendet. In der Vorlage werden hierbei die niedrig siedenden Bestandtheile des Oeles und ein ziemlich concentrirtes Ammoniakwasser aufgefangen. Der Inhalt des Rührgefässes scheidet sich in zwei Schichten; man trennt die untere alkalische Schicht von der darüber stehenden öligen Schicht und behandelt die erstere mit Kohlensäure oder einer Mineralsäure bis zur Sättigung des überschüssigen Aetznatrons. Hierbei scheiden sich noch geringe Mengen von Phenol und harzigen und öligen Stoffen aus; man hebt sie von der nahezu wasserklaren Schicht ab und erhält so eine Lösung von fast chemisch reinem benzoësauren Natrium. Aus dieser Lösung fällt man durch eine stärkere Säure die Benzoësäure. An Stelle der Natronlauge kann auch ein anderes Alkali, selbst Kalk und Baryt verwendet werden; indessen sind diese infolge der Schwerlöslichkeit ihrer Salze weniger zu empfehlen. Franz. Pat. 287934. Act.-Ges. f. Theer- und Erdöl-Ind. Berlin [1]).

Zur Prüfung von officineller Benzoësäure auf einen Gehalt an Chlor; von P. Süss [2]). Die Angaben Raikows über den Nachweis von Chlor in Benzoësäure [3]) konnte Verf. bestätigen. Er giebt für die Ausführung der Raikowschen Reaction, die viel schneller, dabei aber ebenso sicher zum Ziele führt, wie die Probe des D. A.-B., folgendes Verfahren an. 0,5 cc einer Lösung von je 1 g Vanillin und Phloroglucin in 100 cc Aether (0,720) bringt man auf die innere Seite eines Porzellantiegeldeckels von mindestens 8 cc Durchmesser und lässt unter Hin- und Herbewegen des Deckels den Aether verdunsten. Nun nähert man den Deckel in wenig schräger, fast senkrechter Stellung einer Spirituslampe von etwa 2 cc Höhe auf 1 cc und bringt an der Seite des unteren Drittels der Flamme eine Platinöse voll Benzoësäure zum Verbrennen. Enthält die Benzoësäure auch nur Spuren von Chlor, so erscheint die Begrenzung der Stelle, an der die Benzoësäureflamme den Deckel berührt hat, ganz schwach rosa gefärbt, welche Färbung meist erst beim Erkalten des Deckels auftritt. Ein stärkerer Chlorgehalt der Säure bewirkt eine karmin- bis feurigrothe Färbung der Berührungsstelle oder der ganzen Deckelfläche. Die Reaction beruht auf der Bildung von Phloroglucinvanilleïn. Rathsam ist es, zwei Proben mit derselben Benzoësäure hintereinander auszuführen. Der Tiegeldeckel wird nach jeder Probe mit Alkohol gereinigt. Zum Brennen muss natürlich chlorfreier Spiritus verwendet werden, worüber ein blinder Versuch mit dem Raikowschen Reagens Aufschluss giebt.

Ueber den Chlornachweis in officineller Benzoësäure; von E. Rupp [4]). Das Verfahren von Süss bezw. Raikow zum Nachweis des Chlors in Benzoësäure übertrifft nach Rupp zweifelsohne die Methode des D. A.-B. IV, es erfordert aber ein neues

1) Chem. Ztg. 1900, S. 177.
2) Pharm. Centralh. 1900, S. 449.
3) vgl. dies. Ber. 1899, S. 346.
4) Pharm. Centralh. 1900, S. 529.

Reagens, die ätherische Vanillin-Phloroglucinlösung, die wohl kaum überall zur Hand sein dürfte. Verf. bringt infolgedessen zur Prüfung der Benzoësäure auf Chlor die Beilsteinsche Chlorprobe am Kupferoxydstäbchen in Vorschlag, die wegen ihrer Einfachheit und hohen Empfindlichkeit von den organischen Chemikern fast ausschliesslich zum Chlornachweise in organischen Substanzen gebraucht wird. Dieselbe besteht darin, dass man ein Stückchen Kupferoxyd von der Grösse einer Erbse mit einem Platindraht umwickelt und in einer nicht leuchtenden Bunsen- oder Spiritusflamme so lange ausglüht, bis die Flamme farblos erscheint. Bringt man nach dem Erkalten des Kupferoxyds eine Spur halogenhaltige Substanz auf dieses und erhitzt in der äusseren Flammenspitze, so verbrennt zunächst der Kohlenstoff, und man beobachtet eine leuchtende Flamme. Diese verschwindet bald und macht einer grünen, resp. blaugrünen Platz, welche durch verdampfendes Halogenkupfer hervorgerufen wird. Aus der Dauer dieser Färbung lässt sich auf die Menge des vorhandenen Chlors schliessen. Wie Versuche zeigen, bewirkt eine linsengrosse Flocke von Benzoësäure, die mit 1 % Chlorbenzoësäure versetzt ist, eine 5—10 Secunden lange Grünfärbung des Flammensaumes. Die Benzoësäure des A.-B. veranlasst höchstens einen ganz schwach grünen Saum in der leuchtenden Kohlenstoffflamme, der innerhalb Secundenfrist verschwindet, nachdem die Flamme nicht leuchtend geworden ist. Hat man Kupferoxyd nicht, so führt man die Reaction mit einem etwa 1 mm dicken Kupferdraht aus, den man an einem Ende zu einer Oese umbiegt, die man in Salpetersäure taucht und dann in der Flammenspitze bis zur Entleuchtung ausglüht. Die so erzeugte Kupferoxydschlinge belegt man nach dem völligen Erkalten mit der Benzoësäureprobe und verfährt wie oben. Niemals darf die Benzoësäure auf die heisse Schlinge gelegt werden, da sonst eine grüne Schmelze von Kupferbenzoat entsteht, welche zu Täuschungen Veranlassung geben kann.

Darstellung von Lösungen von benzoësaurem Quecksilber. Die concentrirteste Lösung von benzoësaurem Quecksilber, welche mit Hilfe von Kochsalz erhalten werden kann, ist 0,75 %ig. Diese Lösung scheidet aber an einem kühlen Orte einen Niederschlag ab, so dass ca. 0,5 % benzoësaures Quecksilber in Lösung sind. Mit Hilfe von Soda und Bicarbonat lassen sich, wie J. Larin[1]) beobachtet hat, leicht 2 %ige Lösungen darstellen, welche sich wochenlang unzersetzt erhalten. Stärker als 2 %ig kann eine Lösung mit Soda nicht gemacht werden, weil sich Quecksilberoxyd abscheidet. Für 3—10 %ige Lösungen nimmt man Soda und Kochsalz, letzteres in gleicher Menge wie das benzoësaure Quecksilber, Soda dagegen ist nur sehr wenig zum Löslichmachen nöthig.

Saccharin stellt nach neuem Verfahren Sandoz in Basel aus

1) Farmaz. Westn. 1900, 4, 510, d. Chem. Ztg.

Orthosulfamidobenzoësäure oder deren Salzen dar mittelst concentrirter Schwefelsäure von 20 % Gehalt bei einer Temperatur von 40°. Das Reactionsproduct aus genannten Säuren wird nach 24stündigem Stehen auf Eis und Wasser geschüttet. Das ausgeschiedene Saccharin wird nach 12 Stunden abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen und durch Lösen in verdünnter Sodalösung von geringen, mechanischen Verunreinigungen getrennt. Durch Fällung mit verdünnter Salzsäure erhält man hieraus 95 % der theoretischen Ausbeute an Saccharin. D. R.-P.

Eine neue Methode zum Nachweise des Saccharins, der Salicylsäure oder auch einer Mischung dieser beiden Körper; von E. Riegler[1]). *I. Nachweis des Saccharins.* Liegt der Körper in reinem Zustande vor, so löst man davon etwa 0,01 bis 0,02 g in etwa 10 cc destillirtem Wasser, welchem 2 Tropfen einer 10 %igen Natronlauge hinzugefügt werden, auf. Die Lösung wird in ein etwa 30 cc fassendes, mit Glashahn versehenes Schüttelkölbchen gebracht und tropfenweise (aus einem Tropfglase) eine Lösung von Para-Diazonitranilin (deren Darstellungsweise später folgt) mit der Vorsicht zugefügt, dass man nach jedem zugefügten Tropfen das Kölbchen umschwenkt. Man lässt so viele Tropfen einfliessen, bis die grüngelbe Farbe der Flüssigkeit verschwindet, was nach etwa 10 Tropfen der Fall ist. Nun giebt man 10 cc Aether hinzu, schliesst die Kölbchen mit dem Glasstöpsel und schüttelt eine halbe Minute tüchtig durch. Nach Ablauf einiger Secunden wird die untere, wässerige Schicht durch Oeffnen des Glashahnes vollständig abgezogen, und es werden dann der im Kölbchen verbleibenden Aetherlösung etwa 20 bis 30 Tropfen einer 10 %igen Natronlauge zugesetzt. Man bemerkt sofort an der Berührungsstelle zwischen Aetherlösung und Natronlauge einen schönen grünen Ring. Schüttelt man eine halbe Minute ordentlich durch, so scheiden sich sehr bald zwei Schichten ab: eine untere wässerige, gelbbraun gefärbte und eine obere grüngefärbte ätherische Schicht. Diese Reaction auf Saccharin ist sowohl empfindlich, wie auch charakteristisch, sie wird aber noch empfindlicher und schöner, wenn man durch Oeffnen des Glashahnes die untere wässerige, gelbbraun gefärbte Schicht ablaufen lässt und zur grün gefärbten Aetherlösung 5 cc concentrirte Ammoniaklösung hinzufügt und eine halbe Minute tüchtig durchschüttelt; dadurch wird die Aetherlösung entfärbt, während die untere Ammoniaklösung eine schöne blaugrüne Farbe annimmt. Die vorstehende Saccharinreaction beruht darauf, dass eine alkalische Lösung von Saccharin mit Para-Diazonitranilinlösung einen Körper bildet, welcher in Aether sehr leicht löslich ist, und dass die Lösung das oben beschriebene charakteristische Verhalten gegen Natronlauge und Ammoniaklösung zeigt. Um Saccharin in irgend einer Substanz nach dieser Methode nachzuweisen, muss man dasselbe vor Allem

---

1) Pharm. Centralh. 1900, 563.

mit Aether extrahiren und den Verdunstungsrückstand des Aetherauszugs genau in der obigen Weise behandeln.

II. Nachweis der Salicylsäure. Man löst etwa 0,01 bis 0,02 g dieser Säure in 10 cc Wasser, welches mit 2 Tropfen 10 %iger Natronlauge alkalisch gemacht worden ist, giebt die Lösung in ein Schüttelkölbchen und lässt tropfenweise Para-Diazonitranilinlösung einfliessen, indem man nach jedem Tropfen das Kölbchen leise umschwenkt, bis die hierbei auftretende, mehr oder weniger intensiv rothe Farbe eben wieder verschwindet. Man giebt nun 10 cc Aether hinzu, schüttelt eine halbe Minute kräftig durch, lässt die wässerige Lösung nach dem Absetzen durch Oeffnen des Glashahnes ablaufen und fügt zur rückständigen Aetherlösung 20 bis 25 Tropfen 10 %iger Natronlauge. Man wird an der Berührungsgrenze zwischen Aetherlösung und Natronlauge sofort einen intensiv rothgefärbten Ring auftreten sehen; schüttelt man nun eine halbe Minute gut durch, so erscheint sehr bald die untere wässerige Schicht intensiv roth gefärbt, während die obere Aetherlösung ungefärbt bleibt. Lässt man jetzt nach Oeffnen des Glashahnes die untere rothgefärbte Lösung ablaufen, fügt der zurückbleibenden Aetherlösung 5 cc concentrirte Ammoniaklösung hinzu und schüttelt eine halbe Minute durcheinander, so erscheint die Aetherlösung farblos, die Ammoniaklösung aber schön roth gefärbt. Diese Reaction auf Salicylsäure ist ungemein empfindlich.

III. Nachweis eines Gemenges von Saccharin und Salicylsäure. Es werden etwa 0,02 bis 0,03 g des Gemenges in 10 cc destillirtem Wasser, welchem gleichzeitig 2 Tropfen 10 %iger Natronlauge hinzugefügt werden, gelöst, die Lösung in ein Schüttelkölbchen gebracht und nun Para-Diazonitroanilinlösung hinzugetröpfelt, bis die sich einstellende rothe Farbe verschwindet. Jetzt giebt man 10 cc Aether hinzu, schüttelt eine halbe Minute durch, lässt nach einigen Secunden die wässerige Schicht vollständig ablaufen und fügt zur rückständigen Aetherlösung etwa 20 bis 30 Tropfen 10 %iger Natronlauge. An der Berührungsgrenze der Aetherlösung und Natronlauge erscheint ein rother, etwas braun abgetönter Ring. Schüttelt man alsdann das Ganze eine halbe Minute durch, so erscheint nach kurzer Zeit die obere Aetherlösung grün gefärbt, die untere wässerige Lösung roth. Lässt man nun diese rothe Lösung vermittelst Oeffnen des Glashahnes vollständig ablaufen, fügt zur Aetherlösung 5 cc concentrirte Ammoniaklösung und schüttelt wiederum eine halbe Minute durch, so nimmt die untere Ammoniaklösung eine violette Farbe an, die Aetherlösung erscheint dagegen farblos. Die violette Farbe der ammoniakhaltigen Lösung wechselt in ihrer Tönung je nach dem Verhältnisse, in welchem Saccharin und Salicylsäure vorhanden sind. Es ist demnach leicht einzusehen, dass die nach obigen Angaben erhaltene ammoniakhaltige Lösung — abgesehen von den anderen Verhältnissen — schon entscheidet, ob in einem gegebenen Falle Saccharin, Salicylsäure oder ein Gemenge dieser Körper vorliegt. Diese Lösung nimmt eine blaugrüne Farbe bei

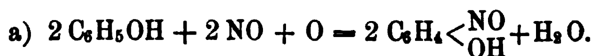
Gegenwart von Saccharin, eine rothe bei Anwesenheit von Salicylsäure und eine violette Farbe an, wenn ein Gemenge von Saccharin und Salicylsäure zur Untersuchung vorgelegen hat. Um diese Reactionen zu erhalten, muss man genau in der angegebenen Weise verfahren. Auch ist es nothwendig, diese Körper in reinem, bezw. in möglichst reinem Zustande extrahirt zu haben. — *Darstellung der Para-Diazonitranilinlösung.* Man bringt in einen 250 cc fassenden Messkolben 2,5 g Para-Nitranilin, 25 cc destillirtes Wasser und 5 cc reine, concentrirte Schwefelsäure; infolge der sich entwickelnden Wärme und nach mehrmaligem Umschwenken des Kolbens entsteht eine klare Lösung. Diese Lösung verdünnt man mit 25 cc destillirtem Wasser, schüttelt durch und fügt eine Lösung von 1,5 g Natriumnitrit in 20 cc Wasser hinzu. Nach sehr kurzer Zeit und wiederholtem Umschwenken des Kolbens wird mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt und filtrirt. Dieses Reagens lässt sich im Dunkeln sehr lange unzersetzt aufbewahren; sollte es sich mit der Zeit trüben, so braucht es nur filtrirt zu werden.

Nachweis von Salicylsäure durch Millon's Reagens. Ueber die Millon'sche Reaction und die Ausdehnung ihrer Anwendung auch auf Salicylsäure berichtete C. J. Lintner[1]). Als Salicylsäurepräparat benutzte er die Mercurisalicylsäure, die sehr leicht aus Mercurisalicylat erhalten werden kann. Letzteres entsteht beim Versetzen einer Lösung von Natriumsalicylat mit einer entsprechenden Menge von Mercurinitratlösung als leicht auswaschbarer Niederschlag. Derselbe stellt nach dem Trocknen auf Thon und schliesslich im Vacuum über Schwefelsäure ein schneeweisses, in Wasser wenig lösliches und sich nur schwer benetzendes Pulver dar, welches beim trockenen Erhitzen und ebenso beim Kochen mit Wasser glatt in Salicylsäure und Mercurisalicylsäure zerfällt. Verf. nimmt für diesen Vorgang folgende Gleichung an: $(C_6H_4OH\,COO)_2Hg = C_6H_4OCOOHg + C_6H_4\,OH\,COOH$. Bei anhaltendem Erhitzen kann die Salicylsäure fast völlig verflüchtigt werden; einzelne Reste bleiben aber anscheinend stets zurück. Kocht man nun eine sehr kleine Menge von Mercurisalicylsäure mit Wasser, fügt etwas verdünnte Schwefelsäure, Salpetersäure oder Salzsäure zu (event. unter nochmaligem Aufkochen) bis zur Klärung der Flüssigkeit, so entsteht auf Zusatz von Natriumnitritlösung (ein Ueberschuss ist zu vermeiden) eine mehr oder weniger intensive Gelbfärbung, welche auf Zusatz von Mercurinitratlösung in die Rothfärbung der Millon'schen Reaction umschlägt. Die wirksamen Bestandtheile des Millon'schen Reagens sind lediglich Mercurinitrat und salpetrige Säure, während Mercuronitrat keine Rolle spielt. Es tritt zwar beim Kochen von Salicylsäure mit Mercuronitratlösung und salpetriger Säure auch Rothfärbung ein, allein dieselbe ist auf zunächst entstehende Mercurisalicylsäure zurückzuführen. Die salpetrige Säure bewirkt nämlich, dass Quecksilber

1) Ztschr. f. ang. Chem. 1900, No. 29.

aus der Mercuroform in die Mercuriform übergeführt wird, wodurch die Bedingung zur Bildung von Mercurisalicylsäure erfüllt ist. Verf. empfiehlt daher das Millon'sche Reagens nicht durch Auflösen von Quecksilber in Salpetersäure zu bereiten, sondern Lösungen von Mercurinitrat und von Natriumnitrit getrennt bereit zu halten und dieselben für den jeweiligen Gebrauch unter Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure zu mischen oder sie besser nach einander anzuwenden. Zur Prüfung auf Salicylsäure verfährt man zweckmässig folgendermaassen: Man kocht die zu prüfende Lösung im Reagirröhrchen mit ein paar Tropfen der 10%igen Mercurinitratlösung bis zu 2 Minuten, fügt 2—3 Tropfen verdünnte Schwefelsäure zu (event. unter Aufkochen) und nun (unter Vermeidung eines Ueberschusses) tropfenweise Natriumnitritlösung. Gewöhnlich wird schon nach dem ersten Tropfen die Rothfärbung eintreten. Beim Abkühlen nimmt die Intensität der Färbung meist noch zu, worauf dieselbe auch bei tagelangem Stehen der Flüssigkeit unverändert bleibt. Statt mit Schwefelsäure kann man natürlich auch mit verdünnter Salpetersäure ansäuern; allein die Reaction büsst dadurch an Empfindlichkeit etwas ein. Die Empfindlichkeitsgrenze für diese Reaction scheint bei einer Verdünnung von 1:500000 zu liegen. Bei diesem Verhältniss ist die durch Merkurinitrat und salpetriger Säure hervorgerufene Rothfärbung noch sehr gut erkennbar und zwar deutlicher als die Färbung der Salicylsäure mit Eisenchlorid.

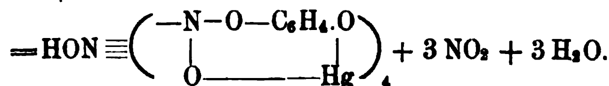
Zur Kenntniss der Millon'schen Reaction trägt eine Arbeit von Vaubel[1]) wesentlich bei, welche sich hauptsächlich mit der Wechselwirkung zwischen dem Reagens und verschiedenen Phenolen beschäftigt. Die Hauptresultate dieser Arbeit fasst Verf. in folgenden Sätzen kurz zusammen: 1. Der Vorgang bei der Einwirkung des Millon'schen Reagens (Merkuronitrat und Stickoxyd) auf Phenol wird durch folgende Gleichungen dargestellt:



$$a)\ 2\,C_6H_5OH + 2\,NO + O = 2\,C_6H_4{<}^{NO}_{OH} + H_2O.$$



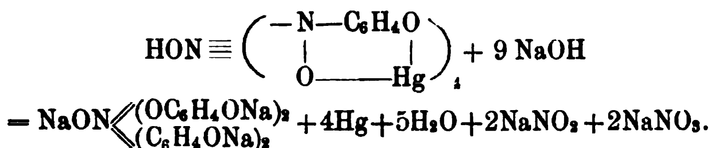
$$b)\ C_6H_4{<}^{NO}_{OH} + 4\,HgNO_3 + 3\,NO + 3\,C_6H_5OH$$



$$= HON \equiv \left(\begin{array}{l} -N-O-C_6H_4.O \\ \quad | \qquad\qquad\quad | \\ \quad O\text{———————}Hg \end{array} \right)_4 + 3\,NO_2 + 3\,H_2O.$$

2. Beim Erhitzen mit Natronlauge giebt dieser Körper das Quecksilber ab, und es bildet sich eine in Natronlauge mit rothbrauner Farbe lösliche Verbindung, die durch Säuren ausgefällt werden kann. Der Vorgang bei der Herausnahme des Quecksilbers ist anscheinend folgender:

1) Ztschr. f. angew. Chem. 1900, No. 45.



$$HON \equiv \left(\begin{matrix} -N-C_6H_4O \\ | \quad\quad | \\ O\text{———}Hg \end{matrix} \right)_4 + 9\,NaOH$$

$$= NaON \begin{matrix} \swarrow (OC_6H_4ONa)_2 \\ \searrow (C_6H_4ONa)_2 \end{matrix} + 4Hg + 5H_2O + 2NaNO_2 + 2NaNO_3.$$

3. Die so erhaltene Verbindung nimmt vier Atome Brom auf in die Phenolgruppen und vielleicht eins infolge von Salzbildung an die Stelle der Hydroxylgruppe im $\equiv NOH$. Dabei bildet sich also der Körper $BrN \begin{matrix} \swarrow (OC_6H_3BrOH)_2 \\ \searrow (C_6H_3BrOH)_2. \end{matrix}$ 4. Die Reaction mit Millon's Reagens tritt nicht ein bei di-o- und di-m-substituirten Verbindungen. 5. Bei den Naphtholen liefert nur das β-Naphthol ein dem aus dem Phenol erhältlichen ähnliches Product. Alle übrigen Naphtholderivate, soweit sie untersucht sind, geben dagegen Nitrosoverbindungen.

Die von L. van Itallie[1]) angegebene *Reaction auf Salicylsäure*, Kochen einer diese Säure enthaltenden Lösung mit verdünnter Kaliumnitritlösung und einigen Tropfen Schwefelsäure, ist wenig empfindlich, da ihre Empfindlichkeit bei 1:2000 oder 3000 liegt[2]).

Zur quantitativen Bestimmung der Salicylsäure ist nach Fresenius und Grünhut die von Messinger und Vortmann ausgearbeitete jodometrische Methode nicht anwendbar. Dies veranlasste Messinger[3]) zu einer nochmaligen Prüfung derselben. Es wirken auf 1 Molekül Salicylsäure 6 Atome Jod unter Bildung von Dijodsalicylsäurejodid $C_6H_2J_2 < \begin{matrix} OJ \\ COOH, \end{matrix}$ welches isolirt und analysirt werden konnte. Zur Entstehung dieser Verbindung ist aber nothwendig, dass wenigstens 6 Moleküle Alkali zugegen sind und der Jodüberschuss bis zur beständigen Braunfärbung der 60° warmen Lösung zugesetzt wird. Beachtet man diese Bedingungen nicht, so entstehen nicht einheitliche, jodärmere Producte. Wie Fresenius und Grünhut auch jodreichere Producte erhalten konnten, ist unklar, da Salicylsäure mit noch so viel Jodüberschuss und selbst bei Kochhitze nur dieses Jodid zu liefern vermag. Die Methode ist auch anwendbar für Phenol, Thymol und β-Naphthol. Unter diesen Bedingungen sind die Resultate gut.

Bestimmung von Phenolen, Salicylsäure, Salol. Das Phenol resp. die Salicylsäure, sowie ihre Salze kann man nach Messinger[4]) in der Weise bestimmen, dass man die Säure in so viel Alkali löst, dass auf 1 Molekül Phenol mindestens 6 Moleküle Alkali (also Ueberschuss) vorhanden ist. Die alkalische Lösung wird auf ein bestimmtes Volum gebracht und ein aliquoter Theil davon genommen; derselbe wird auf dem Wasserbade auf 60 bis 65° C. erwärmt und unter Umschütteln so lange $^1/_{10}$-Normal-Jod-

1) dies. Ber. 1899, 350. 2) Pharm. Centralh. 1900.
3) Chem. Ztg. 1900, 126.
4) Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, 596.

lösung zugesetzt, bis die Lösung eine bleibende dunkelbraune Färbung angenommen hat. Die abgekühlte Lösung bringt man wieder auf 60 bis 65°, bei β-Naphthol sogar auf 70° (bei der Bestimmung des Thymols dagegen ist ein Erwärmen nicht nöthig) und schüttelt 5 Minuten lang, wobei die Ausfällung des Jodderivats erfolgt. Nach dem Erkalten bringt man die mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung auf 500 cc und bestimmt in 250 cc des klaren Filtrates das überschüssige Jod mit $^1/_{10}$-Normal-Thiosulfatlösung. Es entsprechen: 6 Atome Jod = 1 Molekül Phenol, 4 Atome Jod = 1 Molekül Thymol, 3 Atome Jod = 1 Molekül β-Naphthol, 6 Atome Jod = 1 Molekül Salicylsäure, 12 Atome Jod = 1 Molekül Salol.

Quantitative Bestimmung der Salicylsäure auf optischem Wege. A. Bonanni[1]) setzt einer gemessenen Menge der zu prüfenden Lösung eine bestimmte Menge Schwefelsäure (1 : 10) zu, schüttelt die Lösung mit Aether aus, verdampft und löst den Aetherrückstand in Wasser, filtrirt und bringt das Filtrat auf den ursprünglichen Raum. Einige Portionen des Filtrats werden sodann mehr oder weniger verdünnt, mit je derselben Menge der Flüssigkeit die Eisenchloridprobe angestellt und die Lösungen mit dem Vierordt-Krüss'schen Spectrophotometer bestimmt.

Die Prüfung von Bismuthum salicylicum auf Nitrat geschieht nach dem D. A.-B. bekanntlich mittelst der Schichtprobe durch Ferrosulfat und Schwefelsäure. Green und Windridge[2]) haben sich mit Vortheil hierzu der Farbenreaction bedient, welche Nitrate oder Salpetersäure in einer Brucinschwefelsäurelösung hervorbringen. Mischt man das Salicylat mit concentrirter Schwefelsäure, so färbt sich letztere in der Regel gelb. Giebt man nun einen Tropfen der schwach rosa gefärbten Brucinlösung hinzu, so erhält man bei Anwesenheit von Nitraten die charakteristische rothe Färbung in mehr oder weniger intensiver Form. Bei Anwendung dieser Reaction ist zu beachten, dass Wismuthoxyd, -Oxycarbonat und -Citrat ebenfalls eine schwache Rothfärbung mit dem Reagens geben.

Basisches Wismuthsalicylat; von Lyman F. Kebler[3]). Das basisische Wismuthsalicylat ist — gleich dem basischen Wismuthnitrat — je nach der Bereitungsweise verschieden zusammengesetzt. Der Verf. erhielt bei der Untersuchung verschiedener Handelspräparate folgendes Ergebniss:

(Tabelle siehe folgende Seite.)

In allen Proben waren Chloride enthalten. Die Bestimmung des Wismuths geschah in üblicher Weise. Bei der Prüfung auf Salpetersäure erhielt der Verf. sowohl mit der von der Pharm. Brit. vorgeschriebenen Methode mit metallischem Kupfer als auch mit dem vom A. D. R. angegebenen Verfahren ungenügende

1) Jac. Moleschott's Untersuchungen zur Naturlehre 17, 17—21.
2) Pharm. Journ. of Pharm. 1900, No. 1550.
3) Americ. Journ. Pharm.

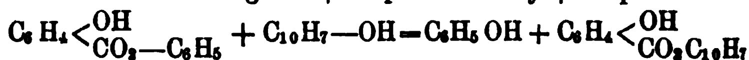
No.	Aussehen unter dem Mikroskop	Farbe	Proc. Bi_2O_3	Reaction	Proc. Feuchtigkeit	Gehalt an Nitrat
1	krystallinisch und amorph	weiss	63,51	sauer	0,37	Spuren
2	desgl.	weiss mit röthlichem Schein	64,15	"	0,15	"
3	desgl.	röthlich	66,20	"	0,60	Grössere Mengen
4	desgl.	weiss	64,36	"	0,65	Grössere Mengen
5	desgl.	"	64,50	"	0,53	Spuren
6	desgl.	"	63,42	"	0,20	"
7	desgl.	"	61,60	"	0,76	"

Resultate; geringe Mengen von Nitraten liessen sich mit keiner dieser Methoden nachweisen. Er empfiehlt zu diesem Zwecke die Indigoprobe, welche in folgender Weise auszuführen ist: Man mischt 0,5 g des Präparats mit 3 cc concentrirter Schwefelsäure. Hierbei entsteht je nach der Menge der vorhandenen Salpetersäure eine mehr oder weniger intensive Rothfärbung. Man setzt nun zu dieser Lösung 4 Tropfen Indigolösung, sind grössere Mengen Nitrat vorhanden, so verschwindet die Blaufärbung schon bei gewöhnlicher Temperatur; bei Gegenwart geringerer Mengen wird die blaue Farbe durch Erwärmen der Mischung bald zum Verschwinden gebracht. Die Unterscheidung des Salicylats vom Nitrat mittelst des Mikroskops, wie es von L. Wolf empfohlen wurde — das Salicylat soll amorph oder körnig, das Nitrat krystallinisch sein — hält der Verf. für unbrauchbar, da beide Präparate in beiden Formen auftreten; das Salicylat ist meist krystallinisch. Chloride und Sulfate sollen durch Glühen von 1,0 g basischen Wismuthsalicylats in einem Porzellantiegel, Aufnehmen des Rückstandes mit Salpetersäure, Verdünnen der Lösung mit 20 cc Wasser (eine Trübung soll hierbei nicht entstehen) und Zusatz von Baryumchlorid oder Silbernitrat nachgewiesen werden. Eine schwache Opalescenz soll gestattet sein. Nach Vorschrift der Pharm. Brit. soll Alkohol nach dem Schütteln mit basischem Wismuthsalicylat auf Zusatz von wenigen Tropfen verdünnter Eisenchloridlösung keine Färbung erleiden. Abwesenheit von freier Salicylsäure. Diese Probe ist zu scharf, da das Präparat durch Alkohol theilweise zersetzt wird. Spuren von Arsen werden mittelst des Marshschen Apparats nachgewiesen. Auf Grund dieser Untersuchungen stellt der Verf. an das basische Wismuthsalicylat folgende Anforderungen: Bismuthsubsalicylat ist ein weisses oder röthlich-weisses (?), mikrokrystallinisches-amorphes, fast (?) geruch- und geschmackloses Pulver, welches in Wasser, Alkohol und Glycerin unlöslich ist, aber durch diese Flüssigkeiten zersetzt wird. Beim Glühen im Porcellantiegel soll es 62 bis 64 % Wismuthoxyd hinterlassen. Chloride, Sulfate, Nitrate oder Arsen (?) dürfen nur in Spuren in dem Präparat vorhanden sein.

Eisensalicylat, ein neuer Indicator zur Acidimetrie. Nach J. Wolff[1]) verändert eine Lösung von Eisensalicylat in Natriumsalicylat, welche an und für sich violett gefärbt ist, durch Alkalien ihren Ton in Orangeroth. Man erhält die Lösung, indem man 5 bis 6 g Natriumsalicylat in 25 g destillirten Wassers löst und tropfenweise verdünnte Eisenchloridlösung hinzufügt, bis eine bleibende leichte Trübung eintritt. Dann filtrirt und verdünnt man auf 200 cc und theilt die Flüssigkeit in zwei Portionen, die man getrennt empfindlich macht, dergestalt, dass eine Hälfte gerade dem Farbenumschlage mit Soda in Tieforange, und die andere mit Säure in Roth entspricht. Dann mischt man beide und löst 10 g Natriumsalicylat darin auf. Zum Titriren verwendet man 10 bis 20 Tropfen. Der Indicator ist gleich empfindlich bei Alkalien, wie bei Schwefel-, Salpeter-, Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure. Phosphor- und Fluorwasserstoffsäure geben den violetten Umschlag nicht.

Darstellung von Salol. Salol wird aus den Alkali- oder Erdalkalisalzen vom Monophenylkohlensäureester in folgender Weise hergestellt. Man lässt auf Phenylnatriumcarbonat Phosphoroxychlorid einwirken, bis hinreichende Umwandlung des Phenylnatriumcarbonats in Salol erfolgt ist; dann behandelt man das Product mit Sodalösung und destillirt schliesslich das Salol in einem Dampfstrome ab. Amer. Pat. 642218. H. C. Fehrlin, Milwaukee[2]).

Zur Kenntnis des Salols betitelt sich eine Studie von Georg Cohn[3]) deren Ergebnisse sich kurz dahin zusammenfassen lassen: Bei der Condensation des Salols mit Chloressigsäure wurde nicht die erwartete Salolessigsäure erhalten, sondern ein Gemisch aus Salicylsäure und Phenoxylessigsäure. Concentrirte Schwefelsäure zerlegt das Salol in seine Componenten und sulfurirt nicht nur das Phenol, sondern beim Erhitzen auch die Salicylsäure. Erhitzt man Salol mit primären und secundären Basen, so wird das Phenol durch das Amin aus dem Molekül verdrängt. Die Ausbeuten entsprechen der Theorie. Der Process ist in kurzer Zeit vollendet und gestattet die Gewinnung von Salicylaniliden weit bequemer, als es bisher möglich war. Verf. stellte so Salicylanilid, Salicylphenetidid, Salicylanisidid, Salicyldiphenylamid und Salicylphenylhydracid dar, die in der Originalarbeit näher beschrieben werden. Erhitzt man das Salol mit höheren Phenolen, so tritt eine Umsetzung derart ein, dass das höhere Phenol die Carbolsäure aus dem Molekül verdrängt. Beispielsweise erhält man durch Einwirkung von β-Naphthol Salicyl-β Naphthol:



$$C_6H_4<^{OH}_{CO_2-C_6H_5} + C_{10}H_7-OH = C_6H_5OH + C_6H_4<^{OH}_{CO_2C_{10}H_7}$$

Die Ausbeuten sind meist sehr gut und die Reinigung der Ver-

1) Chem. Ztg. 1900, 187. 2) ebenda 148.
3) Journ. f. pract. Chem. 1900, No. 11 u. 12.

bindungen bieten keine Schwierigkeiten. Man kann auf Grund dieser Beobachtungen mühelos Salicyleugenol gewinnen, dessen directe Darstellung aus den Componenten bisher nicht gelungen ist, ebenso die Monosalicylsäureester mehrwerthiger Phenole (des Resorcins u. a. m.). Neben Salicyleugenol wurden dargestellt Salicylguajakol, Salicyl-β-Naphthol, Salicylcarvacrol, Salicyl-m-Kresol, Salicyl-p-acetamidophenol, Monosalicylresorcin, ferner Mono- und Disalicylhydrochinon usw. Ganz ähnlich dem Salol verhalten sich aber nicht nur Salicylsäurephenolester, sondern auch analog constituirte Derivate anderer Säuren. Schliesslich führte die Einwirkung von Formaldehyd auf Salol zu neuen amorphen Körpern, deren genaue Erforschung bisher noch aussteht.

Darstellung des Benzylesters der Salicylsäure. Der bisher unbekannte Benzylester der Salicylsäure $OH . C_6H_4 . COO . CH_2C_6H_5$, wird durch Einwirkung von Benzylchlorid auf die Metallsalze der Salicylsäure erhalten. Die Reaction beginnt schon beim Erwärmen beider Componenten auf dem Wasserbade, indessen empfiehlt es sich, die Temperatur auf 130—140° zu erhöhen, bei höheren Temperaturen entstehen leicht harzige Nebenproducte, möglicherweise unter Angriff auch der Hydroxylgruppen. 17,6 kg wasserfreies salicylsaures Kalium werden mit 12,6 kg Benzylchlorid im Oelbade und am Rückflusskühler 24 Stunden auf 130—140° erhitzt. Zur Isolirung des Esters wird das Reactionsproduct mit Sodalösung versetzt, wobei sich derselbe als Oel abscheidet. Man wäscht dieses mit Wasser und treibt die letzten Spuren von Benzylchlorid mit Wasserdampf ab. Der Rückstand wird im Vacuum destillirt, wobei der Ester unter einem Druck von 26 mm bei 208° übergeht. Er stellt ein farb- und geruchloses Oel dar, das sich schwer in Alkohol und Aether löst. Verdünnte Alkalien führen den Ester in die entsprechenden in Wasser unlöslichen Alkalisalze über. Durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge wird er leicht verseift. Franz. Pat. 295771, Act.-Ges. f. Anilinfabr., Berlin [1]).

Darstellung von Acetylsalicylsäure (Aspirin). Acetylsalicylsäure erhält man, indem man, Salicylsäure mit Essigsäureanhydrid in einem mit Rückflusskühler versehenen Gefässe oder in einem Autoklaven etwa 2 Stunden lang bei 150° C. behandelt. Beim Abkühlen scheidet sich die Acetylsalicylsäure als krystallinische Masse ab. Statt Essigsäureanhydrid kann auch Acetylchlorid bei ca. 80° C. angewandt werden. Der Ueberschuss des Reagens kann dann auf dem Wasserbade abdestillirt werden; die zurückbleibenden Krystalle werden aus wasserfreiem Chloroform umkrystallisirt. Die geschmolzene Acetylsalicylsäure wird bei ca. 70° C. fest. Sie wird durch Kochen mit Wasser krystallisirt. Engl. Pat. 27088. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld [2]).

1) Chem. Ztg. 1900, S. 779. 2) ebenda 376.

Darstellung von Acidylsalicylsäuren (Aspirin etc.). Dieses neue Patent umfasst zunächst die Darstellung von Acetylsalicylsäure (Aspirin) in Gegenwart eines Condensirungsmittels, wie concentrirter Schwefelsäure, Zinkchlorid, Natriumacetat oder dergl., wodurch die Ausbeute gegenüber dem Verfahren nach dem Engl. Patent No. 27088 erhöht wird. Ferner wird die Darstellung der Propionyl-, Butyryl-, Valeryl- und der höheren Acidylsalicylsäuren angegeben, welche neue Verbindungen sind. Sie werden durch Erhitzen der Salicylsäure oder ihrer Salze mit den Anhydriden oder Chloriden der Propion-, Butter- oder Baldriansäure oder der höheren Fettsäuren mit oder ohne Zusatz eines Condensationsmittels erhalten. Nach dem Abdestilliren des überschüssigen Anhydrides oder Chlorides gewinnt man die Acidylverbindungen in krystallinischer Form. Sie besitzen therapeutische Eigenschaften. Engl. Pat. No. 9123. Farbenfabr. vorm. Friedr. Bayer & Co.[1]).

Die *Propionsalicylsäure* $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}OC(=O)-CH_2-CH_3\\COOH,\end{matrix}\right.$ welche durch Einwirkung von Propionsäureanhydrid auf Salicylsäure erhalten wird, bildet weisse, glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 95° C. Sie ist nur schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol, Benzol, Aether und Chloroform. Durch längeres Erhitzen mit Wasser wird sie in ihre beiden Bestandtheile zerlegt, ebenso wird sie durch Behandlung mit Alkalien gespalten. Mit Eisenchlorid giebt ihre wässerige Lösung keine Violettfärbung. Die Säure soll ein werthvolles Mittel gegen Gicht und Rheumatismus darstellen [2]).

Salicylcarbonsäureäthylester. Gegenstand eines Patentes ist der Aethylester der Salicylcarbonsäure, der wahrscheinlich die Formel $C_6H_4(COOH)(OCOOC_2H_5)$ hat. Es ist ein weisses, krystallinisches Pulver vom Schmelzpunkt 95°, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, auch löslich in Wasser; die alkoholische Lösung wird durch Eisenchloridlösung nicht violett gefärbt. Der Körper bildet beständige Alkalisalze, die trocken und gepulvert, leicht in Wasser lösliche Pulver darstellen, welche werthvolle therapeutische Eigenschaften besitzen. Amerik. Pat. 639174. F. Hofmann, Elberfeld [3]).

Salicylessigsäure. Bisher wurde Salicylessigsäure dadurch dargestellt, dass man Salze des Salicylamids mit monochloressigsauren Salzen umsetzte und das entstandene Salicylessigsäureamid verseifte. Noch einfacher und in grösserer Ausbeute kann man die Salicylessigsäure erhalten, wenn man an Stelle des Salicylamids die Anilide der Salicylsäure mit chloressigsauren Salzen in Wechselwirkung bringt. Die entstehende freie Salicylanilidacetsäure krystallisirt aus 30 %igem Alkohol in weissen bei 159°

---

1) Chem. Ztg. 1899, S. 759.
2) ebenda S. 779.
3) ebenda S. 5.

schmelzenden Nädelchen. Bei längerem Kochen mit Aetzalkalien wird sie glatt, in Anilin und Salicylessigsäure gespalten. (D. R.-P. 110307. Dr. Hofmann Nachf., Meerane i. S.[1]).

Condensationsproduct aus Chlormethylsalicylsäure und Thymol. Das neue Condensationsproduct aus Chlormethylsalicylsäure und Thymol ist in freiem Zustande ein weisses, krystallinisches Pulver, welches bei 250° C. schmilzt und leicht löslich in Alkohol ist. Die alkoholische Lösung nimmt auf Zusatz von Eisenchlorid eine blaue Färbung an. Das Präparat ist ferner leicht löslich in Aether und Essigester, unlöslich in Wasser; es löst sich aber in verdünnten Alkalien und bildet dabei Alkalisalze. Es wirkt antiseptisch. Amer. Pat. 662116. A. Eichengrün[2]).

Prüfung des Orthoforms. Bekanntlich befinden sich im Handel eine Meta- und eine Paraverbindung des Orthoforms. Behufs Prüfung giebt man nach Denigès[3]) zu 0,01 g Orthoform 1 cc Wasser und 4 bis 5 Tropfen Natronlauge und fügt nun tropfenweise unterbromigsaures Natrium hinzu. Bei den ersten Tropfen geben beide Orthoforme eine rothe Färbung, jedoch bei weiterem Zusatz erreicht die Färbung für die Paraverbindung ein Maximum, während die Metaverbindung neben der Färbung einen sehr charakteristischen blutrothen Niederschlag liefert. Erhitzt man die Mischung bis zum Kochen und fügt tropfenweise Ammoniak hinzu, so entfärbt sich die Lösung der Paraverbindung, während sich der Niederschlag der Metaverbindung bei geringem Ueberschuss an Ammoniak mit Orangefärbung löst. Wird 1 cc Quecksilbersulfatlösung (5 g HgO, 20 cc H_2SO_4, 100 cc H_2O) zum Kochen erhitzt und fügt man 0,01 g Orthoform hinzu, so bildet Paraorthoform eine unbeständige violette Farbe, die bald in rothbraun übergeht; das Metaorthoform erzeugt eine gelbe, später orange Farbe. Giebt man zu 1 bis 2 g Orthoform 10 bis 15 Tropfen Natronlauge, 50 cc Wasser, kocht und schüttelt kurze Zeit, so liefert die Paraverbindung gelbgrünliche, die Metaverbindung rosa oder röthliche Färbung.

Zur Unterscheidung von Orthoform und „Orthoform Neu“ verfährt P. Jacob[4]) auf folgende Weise: Man nimmt 2 Probirröhrchen. In das eine giebt man 0,01 oder 0,02 g altes Orthoform und ca. 1 cc conc. Schwefelsäure; in das andere bringt man gleiche Mengen neues Orthoform und Schwefelsäure. Nachdem man geschüttelt hat, sieht man nach einigen Augenblicken im ersten Röhrchen eine sehr dunkelgrüne Färbung sich entwickeln, während im zweiten Röhrchen eine weinhefenrothe Farbe entsteht. Diese beiden Färbungen werden allmählich schärfer und bleiben mehrere Tage bestehen.

Orthoform in Verbindung mit anderen Arzneien; von Luxenburger[5]). Carbolwasser (3- bis 5 %iges), Bleiwasser, desgleichen

---

1) Chem.-Ztg. 1900, S. 290. 2) ebenda S. 1095.
3) Les nouv. remèd. 1899, 400. 4) Journ. de Pharm. et Chim. 1900, 6, No. 5. 5) Münch. Med. Wochenschr. 1900, 50.

Lysol, Kresol, bor- und essigsaure Thonerdelösungen verändern dasselbe nicht. Mit Chlorzinklösung bildet das Orthoform eine Doppelverbindung. Genannte Flüssigkeiten werden durch längeres Zusammensein etwas gefärbt, alle lösen etwas Orthoform; relativ am meisten Borsäure. Mit Sublimat giebt Orthoform in wässeriger Lösung eine geringe Trübung, es bildet sich anscheinend ein Doppelsalz, es kann aber trotzdem ohne Bedenken angewendet werden. Mit Jodoform, ebenso mit Thioform bleibt es fast unverändert, desgleichen mit Dermatol, Zinkpulver, Europhen, Aristol, Kalomel und Salicylsäure. Eine Mischung mit Bismuthum subnitricum dagegen wird nach einigen Tagen chocoladebraun. Terpentinöl, Jodtinctur, Kupfersulfatlösung und Ichthyol bleiben indifferent. Kaliumpermanganat, Silbernitrat und Formaldehyd wiederum werden durch Orthoform reducirt, dieselben sind daher ebenso wie Zinkchlorid und Wismuthsubnitrat in Orthoformmischungen nicht zu verordnen.

Darstellung von Chloralamidooxybenzoesäureestern (Chloral-Orthoform, Chloral-Orthoform neu). p-Amido-m-Oxybenzoesäureester (Orthoform) und m-Amido-p-Oxybenzoesäureester (Orthoform neu) gehen mit Chloral Verbindungen von erhöhter hypnotischer Wirkung ein, die den Vorzug haben, geschmacklos zu sein. Die Darstellung dieser beiden isomeren Chloralverbindungen geschieht entweder durch Zusammenreiben molekularer Mengen Ester mit Chloral oder durch Eintragen der Ester in geschmolzenes Chloralhydrat. Hierbei werden 1 bezw. 2 Mol. Wasser abgespalten. Beide Verbindungen bilden gelbe Krusten, die sich zu Pulver verreiben lassen, sind in Wasser schwer, in warmem Alkohol und Aether leicht löslich, lassen sich aber nicht umkrystallisiren. Beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren wird Chloral abgespalten. D. R.-P. 112216, Kalle & Co., Biebrich a. R.[1]).

Sulfonirte Derivate des Orthoforms. Verschiedene Vergiftungsfälle, welche mit Orthoform vorgekommen sind, haben P. Jacob[2]) veranlasst, die weniger toxisch, dem Orthoform aber ganz ähnlich wirkenden Sulfonderivate des p-amido-m-oxybenzoësäuremethylesters darzustellen. Er löste zu diesem Zwecke den p-amido-m-oxybenzoësäuremethylester in rauchender Schwefelsäure, verdünnte mit Wasser, neutralisirte mit Baryumcarbonat und dampfte die filtrirte Lösung im Vacuum ein. So wurde die freie Sulfonsäure des Orthoforms erhalten von der Formel $C_6H_2(COOCH_3)(OH)(NH_2)(SO_3H) + 3H_2O$. Dieser Körper bildet weisse, sehr leichte, sich fettig anfühlende Nadeln, löst sich leicht in Wasser und heissem Alkohol, etwas weniger in kaltem Alkohol, Bei 208 bis 209° schmilzt er unter Zersetzung. Verfasser hat verschiedene Salze dieser Sulfonsäure dargestellt. Besonders das Natriumsalz wird als beständig, nicht giftig und leicht löslich beschrieben.

---

1) Chem.-Ztg. 1900, S. 588.
2) Journ. de Pharm. et Chim. 1900, 6, No. 5.

Im Uebrigen soll es die gleichen chemischen und physiologischen Eigenschaften besitzen wie das Orthoform.

Zur Bestimmung des Tannins empfehlen L. Specht und F. Lorenz[1]) eine Methode, welche auf der Fällung des Safranins als Tanninantimonlack und auf der Reductionsfähigkeit des Safranins durch Hyposulfit beruht. Das gerbstoffhaltige Material wird mit Brechweinstein und Safranin im Ueberschuss gefällt und das überschüssige Safranin mit Hyposulfit zurücktitrirt. Der Titer des Hyposulfits ist auf Safranin gestellt. Die bei der Titration verbrauchte Anzahl Cubikcentimeter giebt die unverlackte Safraninmenge und die Differenz dieser mit der ursprünglich angewendeten Menge das zur Lackbildung verbrauchte Safranin und damit auch die Werthigkeit des Gerbstoffes. Um diesen relativen Werth in Zahlen umsetzen zu können, ist es erforderlich, ein Tannin von bekanntem Procentgehalt als Typ unter genau gleichen Verhältnissen zu bestimmen. Um den bei der Titrirung störenden Sauerstoffgehalt des Wassers möglichst herunter zu drücken, wird auschliesslich mit ausgekochtem destillirten Wasser gearbeitet. Ein besonderes Augenmerk ist auf die Hyposulfitlösung zu richten, welche am besten vor jedem Gebrauch frisch hergestellt wird. Als haltbarstes Hyposulfit erwies sich das Ammoniumhyposulfit. Zur Bereitung desselben werden 50 g Zinkstaub mit 100 g Wasser gemischt und in diese Mischung unter Kühlen, so dass die Temperatur nicht über 36° steigt, 600 cc mit Ammoniak neutralisirtes Ammoniumbisulfit von 20° Bé. einfliessen gelassen. Nach dem Absitzen werden 75 cc der klaren Flüssigkeit auf 2000 cc Wasser verwendet. Bei der Verdünnung scheidet sich ein flockiger Niederschlag ab, den man einfach absetzen lässt, da eine Filtration wegen des Luftzutrittes unthunlich ist. Die Ermittelung des Titers der Hyposulfitlösung geschieht wie folgt: 20 cc Safraninlösung = 0,1038 g Safranin in 800 cc Wasser werden titrirt und ein Verbrauch von 44,56 cc Hyposulfit ermittelt. Durch eine zweite Titration erfolgt die Bestimmung des für den Sauerstoff des Wassers entfallenden Hyposulfits. Dabei waren z. B. für 800 cc Wasser mit 1 cc Safraninlösung = 0,00519 g Safranin als Indicator 21,8 cc Hyposulfit nöthig. Aus diesen Daten rechnet sich nach der Gleichung: $21{,}8 - x + 20x = 44{,}56$ der Titer des Hyposulfits zu 23,96 cc = 0,1038 g Safranin. x bedeutet in der Gleichung die für 1 cc Safraninlösung obiger Concentration erforderliche Menge Hyposulfit in Cubikcentimetern. Bei der Titration wird der Sauerstoff der Luft durch Ueberschichten der Flüssigkeit mit Oel abgehalten. Ebenso wird die Hyposulfitlösung durch eine Oelschicht geschützt.

Ibit ist Wismuthoxyjodidtannat, also eine dem Airol (Wismuthoxyjodidgallat) sehr nahestehende Verbindung; der Name ist zusammengezogen aus den Anfangsbuchstaben der drei Bestand-

---

1) Chem.-Ztg. 1900, No. 17.

theile Jod, Bismut, Tannin. C. Brunner und C. Meyer[1]) beschreiben das Ibit als ein grünlich-graues, geruchloses und geschmackloses, feines, wenig zusammen ballendes Pulver, welches leicht mittelst eines Bläsers zerstäubt werden kann. Das Ibit hält sich im Lichte gut, im directen Sonnenlichte färbt es sich jedoch allmählich bräunlich. Mit Wasser oder thierischen Säften in Berührung, oder an feuchter Luft erleidet das Ibit allmähliche Zersetzung unter Bildung einer jodärmeren rothgefärbten Verbindung. Diese Zersetzung geht mit warmem Wasser bedeutend schneller vor sich. Ibit ist unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; es lässt sich mit Schweinefett oder Vaselin zu haltbaren Salben, mit Glycerin und Wasser zu einer längere Zeit haltbaren Emulsion verarbeiten. Mit Oxydationsmitteln und concentrirten Säuren entwickelt Ibit Jod; auf feuchtem Lackmuspapier zeigt es schwach saure Reaction; durch verdünnte Säuren oder Natronlauge wird es gelöst. Wie Airol unterliegt auch Ibit, wenn es auf der Wunde mit den Körpersäften in Berührung kommt, einer Zersetzung, doch scheint diese bei Ibit weniger rasch als bei Airol vor sich zu gehen. Es bildet sich eine jodärmere rothe Verbindung und ein Theil des Jods geht an das Wundsecret über. Bei Anwendung grösserer Mengen von Ibit wird Jod durch den Harn ausgeschieden. Auf die Entwickelung von Bacterienculturen auf Nährböden übt Ibit einen vollkommen hemmenden Einfluss aus; die wenig widerstandsfähigen Mikroorganismen — bei gleichmässiger Ueberpulverung auch widerstandsfähigeren — vermag es in kurzer Zeit abzutödten. Das Ibit besitzt eine ganz hervorragende geruchbindende Wirkung.

Darstellung von Doppelsalzen des Wismuths mit Milchsäure und Gerbsäure. Die bis jetzt therapeutisch verwendeten organischen Wismuthverbindungen (Lactate, Gallate oder Tannate) haben alle den Nachtheil, dass sie sich in verdünnten Säuren auflösen, wodurch ihre Anwendung als Darmantiseptica sehr erschwert wird. Es ist festgestellt worden, dass die Widerstandsfähigkeit solcher Wismuthverbindungen gegen verdünnte Säuren erheblich verstärkt wird, wenn man Verbindungen des Wismuths mit Milchsäure und Tannin oder Gallussäure zur Anwendung bringt. Diese Salze, die den Magen passiren, ohne merklich angegriffen zu werden, besitzen zudem noch die adstringirende Wirkung der Gerbsäuren im Verein mit der antiseptischen Wirkung der Milchsäure, was für die Behandlung der Darmaffectionen besonders werthvoll ist. Solche Verbindungen sind z. B. die Monolactoditannate, die Dilactomonotannate des Wismuths und deren basische Salze. Man erhält sie durch Fällen des trimilchsauren Wismuths mit der theoretischen Menge Gerbsäure. Die dazu verwendbaren Gerbsäuren sind die Gallusgerbsäure, die Gallussäure, die Moringagerbsäure, die Katechugerbsäure, die Kino-, Kola-, Kaffee-, Chinagerbsäure u. a. Je nach den angewandten Molekularverhältnissen erhält man ver-

1) Correspondenzblatt f. Schweiz. Aerzte 1900, 2.

schiedene Verbindungen. Zur Darstellung der neuen Wismuthverbindungen kann man entweder das Wismuthhydroxyd in Milchsäure zu einem Lactat auflösen und dieses mit Gerbsäure behandeln, oder aber umgekehrt z. B. basisch-gerbsaures Wismuth mit Milchsäure behandeln. D. R.-P. 113128. Gillard R. Monnet & Cartier, Lyon[1]).

Ueber Tannopin; von Karl Hock[2]).

Darstellung der Zimmtsäureester von halogensubstituirten m-Kresolen. Gegenüber dem Cinnamyl-m-Kresol, das ohne Beimischung nicht zur Behandlung tiefer, der Infection zugänglicher Wunden geeignet ist und nur, mit Jodoform oder Jodol gemischt, verwendet werden kann, zeichnen sich die Zimmtsäureester der Chlor- und Jodderivate des m-Kresols durch erhöhte antiseptische Wirkung aus. Sie werden dargestellt, indem man bei dem durch D. R.-P. 99567 geschützten Verfahren das m-Kresol durch seine Halogensubstitutionsproducte ersetzt. Cinnamyltrijod-m-Kresol schmilzt bei 135—136°, Cinnamyl-p-chlor-m-Kresol bei 93—94°. D. R.-P. 106506. Kalle & Co., Biebrich a. Rh.[3]).

Ueber die Eudesminsäure. Die Eudesminsäure ist nach ihrem Additionsvermögen für Brom, mit welchem sie nach Untersuchungen von H. G. Smith[4]) eine Dibromverbindung bildet, eine ungesättigte Säure. Sie gehört wahrscheinlich in die Zimmtsäurereihe. Die Cumylangelikasäure ist nach der Formel $C_{14}H_{18}O_2$ zusammengesetzt und besitzt das Molekulargewicht 218, welches demjenigen der Eudesminsäure sehr nahe kommt. Perkin hat eine Reihe von Säuren beschrieben, die er aus dem Cuminaldehyd dargestellt hat. Die Cumyl- oder Cumenylakrylsäure $C_{12}H_{14}O_2$, bildet bei 157—158° C. schmelzende Nadeln und giebt Reactionen, welche denen der Eudesminsäure ähneln, doch zeigen sich auch grosse Unterschiede in dem Verhalten der beiden Säuren. Nach ihrem Molekulargewicht ist die Eudesminsäure wohl als eine Cumylakrylsäure anzusprechen. Die Cumenylakrylsäure von Perkin schmilzt bei 123°. Der Unterschied im Schmelzpunkt ist wahrscheinlich auf eine Isomerie zurückzuführen. Durch Einwirkung von Salpetersäure wird eine krystallisirte Säure mit den Eigenschaften der Cuminsäure erhalten. Liegt diese Säure thatsächlich vor, so muss sich die Seitenkette der Eudesminsäure in Para-Stellung zum Isopropylrest befinden.

Cumarin. Im Handel befinden sich seit mehreren Jahren zwei von einander ziemlich verschiedene Producte, nämlich das auf synthetischem Wege erzeugte und das aus den Blättern der sogenannten Hirschzunge, einer in den südlichen Staaten von Nordamerika einheimischen Pflanze Liatris odoratissima Willd., Familie der Compositae, gewonnene. Ersteres besitzt den reinen Geruch der Tonkabohne bezw. des aus der Tonkabohne darge-

1) Ztschr. f. angew. Chem. 1900, S. 797.
2) Pharm.-Ztg. 1900, S. 868. 3) Chem.-Ztg. 1900, S. 149.
4) Journ. Roy. Soc. nach Pharm. Journ.

stellten Cumarins und ist entschieden zu bevorzugen; letzteres ist mit einem unangenehmen Beigeruch behaftet, den zu entfernen der Technik bis jetzt noch nicht gelungen ist. Er beruht auf der Anwesenheit eines fremden Körpers, dessen Natur bis jetzt noch nicht ermittelt werden konnte [1]).

Tribromcumarin erhielten Simonis und Wenzel [2]), als sie kürzere Zeit etwa 3 Gewichtstheile Brom auf Cumarin im offenen Kolben ohne Rückfluss einwirken liessen. Das Tribromcumarin $C_9H_3O_2Br_3$ krystallisirt aus Alkohol in langen, bei 196° schmelzenden Nadeln. Es ist in Wasser und kaltem Alkali unlöslich. Beim Verseifen mit alkoholischer Kalilauge oder beim Kochen mit wässeriger Kalilösung erhält man Dibromcumarilsäure $C_9H_4Br_2O_3$, welche, aus Alkohol umkrystallisirt, silberglänzende Schuppen bildet, aus Eisessig auf Wasserzusatz in langen Nadeln krystallisirt, die bei 276° schmelzen.

Darstellung von Oxyphenoxacetsäuren. Bei der Einwirkung von Halogenwasserstoffen auf alkoxylirte Phenoxacetsäuren bei gewöhnlicher Temperatur oder beim Erhitzen auf 100° bleibt der Glykolrest — $CH_2.COOH$ auffallenderweise intact, während die sonst viel beständigere Alkylgruppe glatt abgespalten wird. Es entstehen dabei Oxyphenoxacetsäuren, welche eine vortreffliche therapeutische Wirkung besitzen. D. R.-P. 108241. L. Lederer, Sulzbach, Oberpfalz [3]).

Darstellung von Aminophenyltartronsäuren. Das Verfahren ermöglicht, auf leichte Weise die p-Aminophenyltartronsäure $NH_2.C_6H_4.C(OH):(CO_2H)_2$ und eine Reihe von Substitutionsproducten derselben darzustellen. Als Ausgangsmaterial dienen die Condensationsproducte von Alloxan mit aromatischen Basen, welche zuerst von Pellizari dargestellt und beschrieben wurden. Dieselben werden mit Alkali erhitzt, wodurch einerseits Kohlensäure und Ammoniak abgespalten werden, indem der vom Alloxan-Molekül herrührende Harnstoffrest vollständig verseift wird, während andererseits Alkalisalze von Dicarbonsäuren erhalten werden, indem der im Alloxankern gebunden gewesene Mesoxalsäurerest mit dem Benzolkern der Base in Bindung bleibt. Diese Dicarbonsäuren erwiesen sich als die jetzt unbekannten Aminophenyltartronsäuren. Dieselben sollen als Ausgangsmaterialien zur Darstellung von chemisch-pharmaceutischen Producten verwendet werden. D. R.-P. 112174; C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof [4]).

---

1) Schimmel & Co., Bericht April 1900.
2) Ber. d. D. chem. Ges. 1900, S. 421.
3) Chem.-Ztg. 1900, S. 271. 4) ebenda S. 588.

II. Verbindungen mit zwei oder mehreren Benzolkernen.

Unter dem Namen *Epicarin* bringen die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Cie., Elberfeld, ein Mittel zur Behandlung parasitärer Hauterkrankungen in den Handel, welches chemisch als *Oxynaphthyl-o-oxytoluylsäure* zu bezeichnen ist. Der Körper gehört einer neuen, von A. Eichengrün aufgefundenen Classe von Verbindungen an, welche sich von der Kresotinsäure in der Weise ableiten, dass ein Wasserstoffatom der Methylgruppe durch einen Phenolrest substituirt ist. Das Epicarin ist die entsprechende β-Naphthylverbindung, der die Formel $C_6H_3(OH)(COOH)(CH_2 - C_{10}H_6OH)$ zukommt. Die Glieder dieser neuen Classe von Oxycarbonsäuren, von welchen das Phenol-, Resorcin-, Pyrogallol-, Thymol-, Guajakol- etc. Derivat dargestellt sind, sind dadurch charakterisirt, dass bei im wesentlichen unveränderter physiologischer Wirkungsweise des betreffenden Phenols, dessen Giftigkeit erheblich herabgesetzt ist. Dies zeigt sich insbesondere beim Epicarin, welches — im Gegensatz zu seinem Ausgangsproduct, dem bei äusserlicher Anwendung leicht Vergiftungs- und Reizerscheinungen hervorrufenden β-Naphthol — als völlig ungiftig befunden worden ist. Versuche an Thieren und Menschen haben dargethan, dass selbst innerlich das Epicarin in grösseren Dosen ohne Nachtheil gegeben werden kann. Das Hauptanwendungsgebiet des Epicarins sind die bisher mit β-Naphthol behandelten Hauterkrankungen, insbesondere Scabies und Dermatomykosen. Neben der Ungiftigkeit und Reinlichkeit des Mittels wird in allen bisher über das neue Mittel erschienenen Veröffentlichungen der Umstand hervorgehoben, dass bereits nach der ersten Einreibung der Juckreiz vollständig verschwindet. Das Epicarin wird von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Cie. in Elberfeld, in zwei Sorten in den Handel gebracht, dem farblosen oder schwach gelblichen Epicarinum purum und dem röthlichen Epicarinum veterinarium. Ersteres kann aus dem letzteren durch einfaches Umkrystallisiren aus Eisessig gewonnen werden, die so erhaltenen farblosen Blättchen vom Schmp. 166° enthalten aber Krystalleisessig, welcher erst durch Erhitzen des Präparates auf 120° oder durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol oder Benzol entfernt wird, wobei das reine Epicarin in farblosen Nädelchen vom Schmp. 199° erhalten wird[1]).

Das *Chrysin,* ein Dioxyflavon $C_{15}H_{10}O_4$, das sich bekanntlich in den Knospen verschiedener Pappelarten vorfindet, ist von T. Emilewicz, v. Kostanecki und J. Tambor[2]) synthetisch dargestellt worden. Durch Einwirkung von Benzoësäureäthylester auf Chloracetophenontrimethyläther in Gegenwart von Natrium

1) Apoth.-Ztg. 1900, No. 15.
2) Ber. d. D. chem. Ges. 1900, 2448.

resultirt ein 2- 4- 6-Trimethoxybenzoylacetophenon aus dem durch, Kochen mit Jodwasserstoffsäure das Chrysin erhalten wird, indem die Methylgruppen sämmtlich abgespalten werden unter gleichzeitiger Ringschliessung.

Darstellung von Additionsproducten von Antrachinon, Phenanthrenchinon, sowie deren Derivaten mit Phenolen und Naphtholen. Molekulare Mengen der Komponenten werden in eisessigsaurer Lösung bei Gegenwart von starken Condensationsmitteln, wie entwässertem Natriumacetat, concentrirter Schwefelsäure u. dergl. andauernd gekocht. Löst man z. B. 5 kg Phenol und 10 kg Phenanthrenchinon in 300 kg Eisessig, fügt 10 kg entwässertes Natriumacetat hinzu und kocht mehrere Stunden lang, dann färbt sich die Flüssigkeit allmählich dunkler und ist nach etwa 4 Stdn. ganz schwarz, womit die Reaction beendet ist. Nach dem Abkühlen fällt aus der Lösung auf Wasserzusatz ein heller, flockiger Niederschlag aus, der sich aus heissem Eisessig leicht umkrystallisiren lässt und dann farblose Krystalle vom Schmp. 204° darstellt. Das Product Phenoxyphenanthrenhydrochinon, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Eisessig und verdünntem Alkali. Der Körper lässt sich acetyliren und liefert eine Diacetylverbindung. Die Producte dienen zur Bereitung von pharmaceutischen Präparaten und Farbstoffen. D. R.-P. 109344. Dr. Chr. Deichler, Nieder-Ingelheim [1]).

3. *Heterocyklische Verbindungen.*

Ein Verfahren zur Bestimmung des Furfurols gründet W. Cormack [2]) auf die Oxydation des Furfurols zu Brenzschleimsäure durch eine ammoniakalische Silberoxydlösung, entsprechend der Gleichung: $C_5H_4O_2 + Ag_2O = C_5H_4O_3 + 2Ag$. Die Reaction findet quantitativ statt, wenn die Lösungen erwärmt werden. Ein bestimmtes Volumen einer $^1/_{10}$-Normal-Silberoxydlösung, das aber grösser sein muss als die zur Oxydation des Furfurols nöthige Menge, wird zur Furfurollösung zugefügt, das reducirte Silber durch Asbest abfiltrirt und das im Filtrat noch vorhandene Silber mit $^1/_{10}$-Normal-Rhodanammoniumlösung bestimmt.

Ueber dis Reactionen des Methylfurfurols und der Methylpentosane. Aus verschiedenen Sorten Traganth konnten Witsoe und Tollens [3]) durch Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure theils Arabinose, theils Xylose rein darstellen und ausser diesen Pentosen auch eine Methylpentose, die Fucose, welche Günther und Tollens aus Seetang isolirt hatten. Wie die bereits länger bekannte Methylpentose, die Rhamnose, liefert auch die Fucose beim Destilliren mit Salzsäure Methylfurfurol. Beim Destilliren des Traganths mit Salzsäure konnten die Verfasser in den Destillationsproducten neben Furfurol auch Methylfurfurol nach-

1) Chem.-Ztg. 1900, 199. 2) Chem. Centralblatt 1900, II, 4.
3) Chem.-Ztg. 1900, Rep. 57.

weisen. Zum Nachweise des Methylfurfurols empfehlen die Verfasser die Salzsäure-Spectralreaction. Vermischt man die Destillationsproducte der zu untersuchenden Körper mit Salzsäure, welche das Methylfurfurol enthalten, mit dem gleichen Volumen conc. Salzsäure, erwärmt langsam und gelinde auf 100° C. und hält einige Minuten bei dieser Temperatur, so zeigt sich eine schwach gelbliche Färbung und im Spectralapparat erscheint eine dunkle Linie zwischen Grün und Blau, die anfangs schwach, allmählich dunkler und breiter wird, sich nach Violett ausdehnt, während das Grün stark sichtbar bleibt. Bei sehr viel Methylfurfurol stellt sich eine allgemeine Verdunkelung vom Grün ab ein. Nach dieser Methode konnten die Verfasser das Methylfurfurol in den Destillationsproducten sehr vieler Naturkörper nachweisen, und es scheinen die Methylpentosane annähernd ebenso verbreitet zu sein, wie die Pentosane.

Der bisher unbekannte *Pyrrolaldehyd* wurde von E. Bamberger und G. Djierdjian[1]) dargestellt. Die Einwirkung einer wässerigen Kalilösung bei Gegenwart von Chloroform auf Pyrrol führt sowohl bei erhöhter Temperatur als auch in der Kälte zum Pyrrolaldehyd: $C_4H_5N + CHCl_3 + 3KOH = C_4H_4NCHO + 3KCl + 2H_2O$. Der entstehende Aldehyd ist der α-Aldehyd, da er sich durch Kaliumpermanganat in die von Schwanert entdeckte α-Carbopyrrolsäure überführen lässt. Der α-Pyrrolaldehyd krystallisirt aus Petroläther in grossen, stark lichtbrechenden Prismen. Er ist farb- und geruchlos, schmilzt bei 45°, ist in Wasser löslich. Die üblichen organischen Lösungsmittel nehmen ihn schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht auf, nur kalter Petroläther löst schwierig. Ein mit alkoholischer Salzsäure getränkter Fichtenspan wird durch den Dampf des Pyrrolaldehyds geröthet, indess viel weniger als durch Pyrrol selbst. Pyrrolaldehyd-Natriumbisulfit $C_4H_4N.CH<{SO_3Na \atop OH}$ fällt nach dem Vermischen wässeriger Lösungen der Komponenten rasch als weisser, in heissem Wasser leicht löslicher, beim Erkalten in atlasglänzenden Blättern krystallisirender Niederschlag aus. Pyrrolaldoxim $C_4H_4N:CH:N.OH$, aus einer wässerigen Lösung des Aldehyds durch eine Lösung von salzsaurem Hydroxylamin und Pottasche gefällt, bildet weisse, seideglänzende Nadeln, in kaltem Wasser schwer löslich.

Additionsproduct von Tetrajodpyrrol und Hexamethylentetramin. Die Chemische Fabrik vorm. Weiler-ter-Meer in Uerdingen a. Rh. hat ein Patent auf ein Additionsproduct von Tetrajodpyrrol und Hexamethylentetramin erhalten, welches in antiseptischer und antibacterieller Beziehung Jodoform, Jodol, Aristol etc. übertreffen soll. Zur Darstellung werden Jodol und Urotropin in Alkohol gelöst und zusammengegossen. Es fällt sofort das neue Additionsproduct in kleinen, silbergrauen Krystallen aus. Die Ausbeute ist quantitativ. Im Gegensatz zu den Jodoformverbin-

1) Ber. d. D. chem. Ges. 1900, 536.

dungen, dem Jodoformal und Jodoformin, soll der Körper viel beständiger sein, er zersetzt sich nicht beim Kochen mit Wasser und bleibt an der Luft unverändert.

Die Zusammensetzung des Chinolin-Wismuth-Rhodanid (Crurin) ist nach Untersuchungen von G. Gaebler[1]) keine constante. In der Litteratur wird das Präparat als $Bi(SCN)_3 + (C_9H_7N.HSCN)_3$ oder als $Bi(CSN)_7 + C_9H_8N.CSNH$ bezeichnet. Diese Formel entspricht jedoch nicht der Zusammensetzung der Handelswaare, in welcher auf ein Molekül Wismuthrhodanat (bei welchem möglicher Weise ein Theil der Rhodangruppen durch die Hydroxylgruppe ersetzt ist) nicht ein oder zwei Moleküle Chinolinrhodanat kommen, sondern mehr, in einem Falle sogar fünf. Allerdings wechselt die Zusammensetzung des Präparates beträchtlich. Ein Muster enthielt 12,4 % Kaliumsulfat, ein anderes dagegen nur Spuren hiervon.

Prüfung von Antipyrin auf Acetanilid, Phenacetin uud Exalgin. Zum Zwecke der Trennung und Identificirung dieser drei Arzneimittel sind bekanntlich schon zahlreiche Verfahren in Vorschlag gebracht worden, welche insofern praktische Bedeutung erlangen können, als eine absichtliche oder zufällige Vermischung der erwähnten Präparate nicht ausgeschlossen erscheint. Nach Raikow und Schtarbanow[2]) bedient man sich zur Prüfung des Antipyrins auf Acetanilid, Phenacetin und Exalgin folgender modificirten Verseifungsmethode, welche einfach und sicher sein soll. Man bringt einige Decigramm von der zu prüfenden Substanz und 2—4 cc concentrirte wässerige Kalilauge in ein etwa 2 cm breites Reagensglas, welches mit einem durchbohrten Gummistopfen luftdicht verschlossen wird. In der Bohrung steckt eine gebogene Glasröhre, deren freies längeres Ende in dem einen Loche des zweifach durchbohrten Stopfens befestigt ist, welcher ein kleineres, 1—3 cc klare Chlorkalklösung enthaltende Reagensglas, verschliesst. Man erhitzt jetzt den Inhalt des ersten Glases zum Kochen, während man das kleinere Glas in etwas schiefer Lage so hält, dass die Chlorkalklösung möglichst unbeweglich bleibt. Sobald der erste Tropfen überdestillirt ist, hört man mit dem Erwärmen auf und beobachtet, ob derselbe in den oberen Theilen der Chlorkalklösung die für das Anilin charakteristische violette Färbung hervorruft. Wenn nicht, lässt man vorsichtig weitere Tropfen überdestilliren, indem man nach jedem Tropfen die Chlorkalklösung genau beobachtet. Falls Antifebrin vorhanden ist, ruft in der Regel der erste oder zweite Tropfen die violette Färbung hervor, welche durch die folgenden noch verstärkt wird. Wenn die Substanz kein Antifebrin, aber Phenacetin enthält, so rufen die ersten Tropfen keine Färbung und erst die daraufolgenden bringen eine ziegelrothe Trübung hervor, welche von dem übergegangenen Phenetidin herrührt. Bei weiterem Erhitzen wird die Chlorkalklösung immer intensiver roth gefärbt und ge-

1) Pharm. Ztg. 1900, No. 87. 2) Oesterr. Chem.-Ztg. 1900, No. 6.

trübt, und beim Schütteln sammelt sich ein rother amorpher Körper auf der Oberfläche der Flüssigkeit, welche bei ruhigem Stehen nach einiger Zeit gelblich-klar wird. Das Phenacetin ist durch Kalilauge schwieriger verseifbar als das Antifebrin, ausserdem liegt der Siedepunkt des Phenetidins (254° C.) bedeutend höher als derjenige des Anilins (184° C.). Dieser Umstand ermöglicht eine scharfe Erkennung des Antifebrins neben dem Phenacetin. Entgegen den Angaben anderer Autoren ist das Exalgin sehr leicht mit Alkalilauge verseifbar, sogar leichter als das Antifebrin selbst. Darum destillirt, wenn man Exalgin mit Kalilauge erhitzt, sogleich das ausgeschiedene Methylanilin in Form öliger Tropfen über, welche sich auf der Oberfläche der Chlorkalklösung ansammeln und bald grün zu werden beginnen. Nach einiger Zeit wird das Oel graugrün und scheidet einen Niederschlag mit schmutzigbrauner Farbe ab. Die leichte Bildung von öligem Destillate ist ein sehr charakteristisches Kennzeichen für das Exalgin, wonach man diese Substanz sehr leicht in einem Gemische mit den oben erwähnten Verbindungen erkennen kann. Ferner empfehlen die Verfasser als sicheres Unterscheidungsmittel die Verseifung der Anilide (Antifebrin und Phenacetin) und die Prüfung auf die entstandenen Producte (Essigsäure, Anilin und Phenetidin) durch Kochen mit concentrirter reiner Phosphorsäure vom specifischen Gewichte 1,7. Das Antifebrin, wie das Phenacetin lösen sich in warmer Phosphorsäure sehr leicht und in grosser Menge. Dieses Moment beschleunigt in hohem Grade die Verseifung und das Verdampfen der etwa gebildeten Essigsäure, wodurch sie in concentrirterem Zustande frei von jedem Nebengeruch aus dem Gemische entweicht, als bei dem sonst üblichen Verseifen mit Salzsäure. Dieser Umstand gestattet eine scharfe Erkennung der Essigsäure, sogar wenn sie in unbedeutender Menge vorhanden ist. Beim Kochen von Antipyrin und Phosphorsäure wird das Gemisch zuerst goldgelb, dann wird die Farbe immer intensiver und dunkler und geht ins Braungelbe über. Antifebrin erzeugt schwachgelbe Färbung, welche bei weiterem Kochen allmählich braungelb und in etwa fünf Minuten braun wird. Beim Kochen von Phenacetin mit Phosphorsäure wird die Lösung zuerst rosa, darauf geht die Farbe allmählich ins Weinrothe, Rothviolette, Violette, später über ein Bläulichgrün nach etwa zwei Minuten langem Kochen in Schmutziggrün über. Von allen erwähnten Farben ist für das Phenacetin die violette die charakteristische, weil sie durch Anwesenheit von Antifebrin oder Antipyrin am wenigsten modificirt wird.

Neue Quecksilberchlorid-Antipyrinverbindungen beschrieben J. Ville und Ch. Astre[1]). Indem die Verfasser versuchten, das von C. Schuyten nicht erhaltene Doppeljodid von Quecksilber und Antipyrin darzustellen, gelangten sie zu neuen Halogenquecksilberderivaten des Antipyrins, welche der allgemeinen

1) Chem.-Ztg. 1900, No. 29.

Formel $2(C_{11}H_{12}N_2O).HgR_2.HR$ entsprechen, wobei R. ein 1-werthiges Halogenradical bedeutet. Die von den Verfassern erhaltene neue Verbindung unterscheidet sich von der durch Hirsch und C. Schuyten dargestellten Quecksilberantipyrinchloridverbindung. Der neue Körper schmilzt bei 105—106° und löst sich leichter in Chloroform als in Alkohol und in Wasser. Die wässerige Lösung reagirt sauer. Die Verbindung kann als eine Vereinigung des Hirsch'- und Schuytenschen Chlorides und des salzsauren Antipyrins aufgefasst werden oder als das Chlorhydrat eines Doppelchlorids von Quecksilber und Antipyrin.

Die entsprechenden Bromid- und Jodidverbindungen sind von Ville und Astre[1]) in analoger Weise dargestellt worden. Leitet man gasförmige Bromwasserstoffsäure in eine Lösung, welche Antipyrin, Kalium- und Quecksilberbromid enthält, so beobachtet man die Bildung eines reichlichen krystallisirten weissen Niederschlages. Zu demselben Resultate gelangt man bequemer, wenn man Essigsäure zu den Salzlösungen zusetzt. Die neue Verbindung bildet rhomboïdale Plättchen oder Tafeln und enthält kein Krystallwasser; Schmelzp. 115—116°. Trotz zahlreicher Versuche konnte C. Schuyten keine Jodverbindung erhalten, welche seinen Chlor- und Bromquecksilberverbindungen des Antipyrins entsprochen hätte. Die Verf. erhielten eine solche Jodverbindung, indem sie mit gasförmiger Jodwasserstoffsäure oder bequemer mit Essigsäure eine Lösung behandelten, welche Antipyrin neben Quecksilberjodid und Kaliumjodid enthielt. Das Jodid krystallisirt wie das Bromid und ist ebenfalls wasserfrei. Es schmilzt bei 119—120°. Die beiden neuen Verbindungen haben dieselbe Zusammensetzung wie die entsprechende Chlorverbindung.

Wirkung von Jod auf Antipyrin; von J. Bougault[2]). Die vom Verf. vor einiger Zeit[3]) veröffentlichte Methode zur Bestimmung des Antipyrins mittelst Jod kann auch beim Hypnal und Salipyrin (molekulare Verbindungen des Antipyrins mit Chloralhydrat, bezw. Salicylsäure) zur Ermittelung des Antipyringehaltes dienen. 1 g Hypnal absorbirt 0,7185 g und 1 g Salipyrin 0,7791 Jod. Die Methode ist jedoch nicht anwendbar bei Verbindungen des Antipyrins, wie z. B. Diantipyrinmethan, ebenso wenig bei den meisten Mischungen des Antipyrins mit Phenolen, aromatischen Aminen, Terpenkohlenwasserstoffen, überhaupt Körpern, die fähig sind, Jod unter den gleichen Bedingen, d. h. in alkoholischer Lösung in Gegenwart von Sublimat, zu absorbiren. Bei der Einwirkung des Jods auf das Antipyrin entstehen neben Monojodantipyrin mehrere ziemlich complexe Verbindungen dieses Körpers mit Quecksilbersalzen. Lässt man Jod auf Antipyrin unter den früher angegebenen Bedingungen einwirken, so entsteht kein Niederschlag. Arbeitet man jedoch mit concentrirten Lösungen, mischt man z. B. 70—80° heisse Lösungen von 2,54 g (1 Mol.) Jod,

1) Chem.-Ztg. 1900, No. 41. 2) dies. Ber. 1898, 388.
3) Journ. de Pharm. et de Chim. (6), 11, 97—100.

1,88 g (1 Mol.) Antipyrin und ca. 5 g Sublimat in je 30 cc 95 %igen Alkohols, so scheidet sich beim Erkalten der Flüssigkeit ein krystallinischer, schwach gelb gefärbter Niederschlag ab, der folgende Zusammensetzung besitzt: $(C_{11}H_{11}JN_2O)_4HgCl_2 . HgJ_2 . 2HCl$. Die Reaction verläuft nach folgender Gleichung: $4C_{11}H_{12}N_2O + 4J_2 + nHgCl_2 = (C_{11}H_{11}JN_2O)_4HgCl_2 . HgJ_2 . 2HCl + HgJ_2 + 2HCl + (n-3)HgCl_2$. Demnach müssten 3 Mol. Sublimat auf 4 Mol. Antipyrin bereits genügen, um diesen Körper zu bilden, was durch den Versuch bestätigt wurde. Wurde jedoch die Sublimatmenge auf 2 Mol. verringert, so schied sich ein anderer, etwas lebhafter gelb gefärbter Niederschlag ab von folgender Zusammensetzung: $(C_{11}H_{11}JN_2O)_4HgJ_2 . HCl$, der nach folgender Gleichung entstanden war: $4C_{11}H_{12}N_2O + 4J_2 + 2HgCl_2 = (C_{11}H_{11}JN_2O)_4HgJ_2 . HgJ_2 . 2HCl + 2HCl$. Wird noch weniger Sublimat verwendet, so ist die Jodabsorption eine unvollständige. Man kann aus diesen Versuchen schliessen, dass bei der Einwirkung von Jod auf Antipyrin in äquimolekularen Mengen in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Sublimat das Antipyrin zunächst mit dem Jod ein unbeständiges Additionsproduct bildet, welches dann 1 Mol. HJ verliert und dabei in Monojodantipyrin übergeht. Diese frei gewordene HJ zersetzt dann eine entsprechende Menge $HgCl_2$ zu HgJ_2 und HCl. Um die Bestimmung des Antipyrins nach der anfangs angegebenen Methode schnell ausführen zu können, braucht man mindestens 3 Mol. Sublimat auf 4 Mol. Antipyrin, weil die Reaction bei Verwendung von nur 2 Mol. $HgCl_2$, wenn auch quantitativ, so doch zu langsam verläuft.

Darstellung von Jodopyrin Nach den bekannten Handbüchern über neuere Arzneimittel wird das unter dem Namen Jodopyrin arzneilich angewendete Jodantipyrin durch Einwirkung von Chlorjod auf Antipyrin in salzsaurer Lösung oder durch Einwirkung von Jodsäure und Jodwasserstoff auf Antipyrin dargestellt. Letzteres Verfahren wird allerdings nur vermuthet; bestimmt ist ein solches nicht bekannt. Zwei neue Methoden wurden von J. Bougault[1]) bekannt gegeben. Man geht dabei von der Doppelverbindung $(C_{11}H_{11}JN_2O)_4HgJ_2HgCl_2 . 2HCl$ aus, welche man bei der gegenseitigen Einwirkung von Jod, Antipyrin und Quecksilberchlorid erhält. (Siehe oben.) Man löst dabei jeden Körper für sich in 95 %igem Alkohol und mischt die auf 70—80° erwärmten concentrirten Lösungen von Jod, Antipyrin und $HgCl_2$, aus denen dann nach dem Erkalten der oben genannte Körper auskrystallisirt. $4C_{11}H_{12}N_2O + 4J_2 + 3HgCl_2 = (C_{11}H_{11}JN_2O)_4HgCl_2HgJ_2 . 2HCl + HgJ_2 + 2HCl$. Den so gewonnenen krystallinischen Körper behandelt man mit einer Jodkaliumlösung, die durch wenig Soda alkalisch gemacht ist, wobei sich die Verbindung in Jodopyrin spaltet, welches sich unlöslich absetzt, und in HgJ_2, $HgCl_2$ und HCl, die in Lösung gehen. Das so gewonnene Jodopyrin ent-

1) Journ. de Pharm. et Chim. 1900, No. 3.

sprach der Formel $C_{11}H_{11}JN_2O$ und zeigte bei 17° C. eine Löslichkeit in Wasser von 0,08:100. Man kann aber auch Jodopyrin durch Einwirkung von Jod auf Antipyrin bei Gegenwart von Natriumacetat darstellen, wobei nach Bougault die Ausbeute fast der theoretischen Berechnung gleichkommt. Man löst 10 g Antipyrin in 100 g destillirtem Wasser, fügt 30 g krystallisirtes Natriumacetat hinzu und erhitzt bis zum Kochen. Dann fügt man langsam eine Lösung von 13,51 g Jod in Jodkalium hinzu. Das Jod wird sofort absorbirt und es bildet sich ein Niederschlag von Jodopyrin, den man nach vollkommener Abkühlung der Flüssigkeit sammelt und auswäscht. Ausbeute 16,30 g (theoretische Ausbeute 16,70 g). An Stelle des Natriumacetats kann auch Natriumcarbonat treten, um das Jodantipyrin abzuscheiden. Will man diese Methode jedoch zu Prüfungszwecken heranziehen, so empfiehlt sich die Anwendung von Acetat. Es bilden nämlich auch eine Anzahl von Phenolverbindungen mit Jod und Natriumcarbonat unlösliche Jodverbindungen, was in der Regel bei Anwendung von Natriumacetat nicht zu befürchten ist.

Ueber Acetopyrin ein neues Antipyretikum; von Jos. Winterberg und Rob. Braun[1]). Das Acetopyrin besteht aus Acetylsalicylsäure (Aspirin) und Antipyrin. Es ist ein weisses, schwach nach Essigsäure riechendes, krystallinisches Pulver, in kaltem Wasser schwer, in warmem Wasser leichter, in Alkohol und Chloroform leicht lösliches Pulver. Es giebt die Antipyrinreaction, blutrothe Färbung auf Zusatz von Eisenchlorid, die nach Zusatz concentrirter Schwefelsäure sich in hellgelb umwandelt. Die Spaltung des Acetopyrins findet erst durch den Darmsaft statt.

Darstellung von Condensationsproducten des Antipyrins mit primären aromatischen Aminen. Die vorliegende Erfindung betrifft die Darstellung von Condensationsproducten des Antipyrins mit primären aromatischen Aminen unter Verwendung wasserentziehender Mittel, wie Phosphoroxychlorid und Phosphorpentoxyd. Werden gleiche Moleküle salzsaures Anilin, Antipyrin und Phosphoroxychlorid zwei Stunden auf etwa 250° erhitzt, so entsteht ein bei 124° schmelzender Körper, der weder Chlor, noch Sauerstoff, noch Phosphor enthält. Es ist anzunehmen, dass der Sauerstoff des Antipyrins mit zwei Wasserstoffatomen des Anilins, als Wasser ausgetreten ist. Es ist somit aus Pyrazolon ein Pyrazolin entstanden. Die neuen Substanzen sollen zur Darstellung von Heilmitteln dienen. D. R.-P. 113384. Dr. Ernst Silberstein, Berlin[2]).

Thiopyrin. In analoger Weise, wie durch die Einwirkung von alkoholischem Alkali auf das Chlormethylat des 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazols Antipyrin gebildet wird, entsteht nach Angaben von A. Michaelis und H. Bindewald[3]) durch Ein-

1) Wien. Klin. Rdsch. 1900, 28. Oct.
2) Ztschr. f. angew. Chem. 1900, S. 836.
3) Chem. Ztg. 1900, Rep. 39.

wirkung von Kaliumsulfhydrat ein Thioantipyrin. Beim Zusammenbringen alkoholischer Lösungen gleicher Gewichtstheile des Chlormethylats und Kaliumsulfhydrates findet sofort unter starker Erhitzung Reaction statt, indem sich Schwefelwasserstoff entwickelt und auch, wenn schon nicht sehr stark, der Geruch nach Mercaptan auftritt. Man entfernt durch Kohlensäure das überschüssige Kaliumsulfhydrat, filtrirt ab, verdunstet zur Trockne und krystallisirt einige Male um. Das so gewonnene Thioantipyrin, $C_{10}H_{12}N_2S$, Thiopyrin genannt, bildet farblose, tafelförmige, gut ausgebildete Krystalle (Schmelzpunkt 166°) und ist in kaltem Wasser mässig leicht, in heissem Wasser und in Alkohol leicht, in Aether schwer löslich.

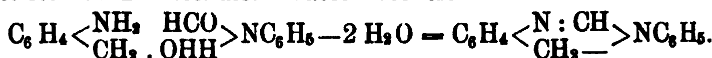
Darstellung von chinasauren Salzen des Piperazins etc. (Sidonal). Chininsaure Salze des Piperazins und seiner Derivate, wie Dimethylpiperazin und Alkalisalze solcher chinasauren Verbindungen, welche geeignet sind, die Bildung von Harnsäure bei Gicht, Steinleiden, Neurasthenie und dergl. zu verhindern, werden nach folgenden Verfahren dargestellt: 1) 1 Molekül Piperazin oder eines Derivates desselben und 2 Moleküle Chinasäure werden im festen Zustande zusammengemischt und einige Zeit auf Schmelztemperatur erhitzt. Die Masse wird nun verwendet wie sie ist, oder man kann sie in Wasser lösen und durch absoluten Alkohol aus diesem wieder ausfällen. 2) Aequivalente Mengen Piperazin und Chinasäure werden in möglichst wenig Wasser gelöst, die Lösung wird auf dem Wasserbade concentrirt, das zurückbleibende Wasser durch wiederholtes Abdampfen mit einer kleinen Menge Alkohol entfernt und der Rückstand im Vacuum getrocknet. Die neuen Salze fällt man dann wieder aus ihren concentrirten Lösungen durch Zusatz von absolutem Alkohol. Die chinasauren Salze des Piperazins und seiner Derivate sind weisse, krystallinische Pulver von schwach saurem Geschmack und lösen sich in Wasser. 3) Diese Verbindungen geben Alkalisalze, z. B. mit Natrium, Kalium und Lithium, wenn man ihre wässerige Lösungen mit molekularen Mengen von Alkalicarbonaten mischt und die Gemische zur Trockne verdampft. Engl. Pat. Benno Jaffé & Darmstädter, Martinikenfelde [1]).

Ersatzmittel für Sidonal. An Stelle des als Sidonal in den Handel gebrachten chinasauren Piperazins empfiehlt C. Goldschmidt [2]) ein Gemenge von 1 Theil Chinasäure und 1 Theil weinsaurem Piperidin. Chinasäure und Weinsäure haben beide die Fähigkeit, die Bildung von Harnsäure herabzusetzen, während das harnsaure Piperidin spielend sich in Wasser löst. Die Giftigkeit des Piperidins ist nach Goldschmidt sehr gering. Es erzeugt in grösseren Mengen Uebelkeit und Durchfall. Jedenfalls kann man nach des Verf.'s Ansicht als Gichtmittel das Gemenge von Chinasäure und weinsaurem Piperidin nicht genug empfehlen. Ausserdem besitzt die Chinasäure noch die Eigenschaft, die butter-

1) Chem. Ztg. 1900, S. 875. 2) Chem. Ztg. 1900, No. 77.

saure und milchsaure Gährung im Darme zu verhüten, die wahrscheinlich auch eine Beziehung hat zu den Gichterkrankungen. Eine Substitution des erwähnten Gemisches für das als Sidonal in den Arzneischatz eingeführte chinasaure Piperazin ist selbstverständlich unstatthaft.

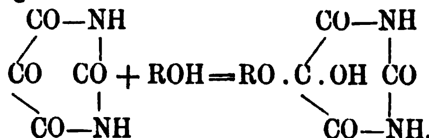
Darstellung von Phenyldihydrochinazolin (Orexin). Bisher erfolgte die Darstellung des Orexins sowie einzelner seiner Derivate, z. B. Anisyldihydrochinazolin, in der Weise, dass die aus dem o-Nitrobenzylchlorid und den Aminen dargestellten Anilide durch Kochen mit Ameisensäure in die Formylverbindungen übergeführt und hierauf reducirt wurden. Gleichzeitig mit der Reduction trat dann auch die Ringschliessung ein. Es wurde nun gefunden, dass die Darstellung des Orexins auch gelingt, wenn man auf o-Amidobenzylalkohol Formanilid einwirken lässt. Die Reaction geht unter Austritt von 2 Molekülen Wasser vor sich:



$$C_6H_4<\begin{matrix}NH_2 & HCO \\ CH_2\,. & OHH\end{matrix}>NC_6H_5 - 2\,H_2O = C_6H_4<\begin{matrix}N:CH \\ CH_2-\end{matrix}>NC_6H_5.$$

Es ist nicht nothwendig, fertig gebildetes Formanilid zu verwenden, vielmehr genügt es, wenn man o-Amidobenzylalkohol mit Ameisensäure und Anilin oder o-Amidobenzylalkohol mit ameisensauren Salzen und salzsaurem Anilin unter geeigneten Bedingungen condensirt. Es empfiehlt sich stets, die Reaction bei 100 bis 130° und unter Verwendung der üblichen Wasserentziehungsmittel auszuführen. D. R.-P. 113163. Kalle & Co., Biebrich a. Rh.[1]).

Condensationsproducte aus Alloxan und Phenolen. Bei Gegenwart geeigneter Condensationsmittel, wie Salzsäure, Schwefelsäure, Chlorzink etc., vereinigt sich Alloxan mit Phenolen gemäss folgender Gleichung:



Die Alloxanphenole sind als wasserlösliche, geschmacklose Phenolderivate als Heilmittel verwendbar, ausserdem sollen sie als Ausgangsmaterial zur Darstellung anderer technisch verwerthbarer Producte dienen. D. R.-P. 107720. C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof bei Mannheim[2]).

Enophthalmin ist das salzsaure Salz des Oxytoluylmethylvinyldiacetonalkamins und steht chemisch dem β-Eucaïn, dem salzsauren Salz des Benzoylvinyldiacetonalkamins, nahe. Es unterscheidet sich von demselben dadurch, dass an Stelle des Radicals der Benzoësäure das Radical der Mandelsäure gesetzt ist, und dass ein an N gebundenes H durch die Methylgruppe

1) Ztschr. f. angew. Chem. 1900, S. 820.
2) Chem. Ztg. 1900, S. 230.

substituirt erscheint. Das salzsaure Enophthalmin ist ein weisses, krystallinisches, in Wasser leicht lösliches Pulver, welches vom Magen leicht resorbirt wird und dann in geringem Maasse auf Wärmeproduction, Circulation und Respiration einwirkt. In therapeutischer Hinsicht wirkt es anästhesirend, ohne giftig zu sein oder Reizerscheinungen hervorzurufen. Es wird in 2 %iger Lösung zur Einträufelung in die Augen angewendet[1]).

Darstellung von in der Hydroxylgruppe substituirten Alkaminen uud Alkamincarbonsäureestern. D. R.-P. No. 106492 für Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering) in Berlin. In der Hydroxylgruppe substituirte Alkamine und Alkamincarbonsäureester werden erhalten, wenn man in den Alkalimetallverbindungen von γ-Oxypiperidinen für das Alkalimetallatom ein geeignetes Radical einführt, durch Einwirkung von Halogenalkylen, Säurechloriden, Halogenfettsäureestern, Harnstoffchloriden usw. Nach diesem Verfahren werden Derivate des n-Methyltriacetonalkamins, des n-Methylvinyldiacetonalkamins, des n-Methyltetramethyl-γ-oxypiperidincarbonsäuremethylesters, des Tropins usw. erhalten werden. Die Producte sollen medicinische Verwendung finden.

Darstellung von n-Alkylderivaten des α-Tetramethylpyrrolin-β-carbonsäureamids. Durch Behandlung von Triacetonamin mit Brom in stark bromwasserstoffsaurer Lösung erhält man das Bromhydrat eines Dibromtriacetonamids. Letzteres tauscht beim Digeriren mit Ammoniak seine beiden im Kern sitzenden Bromatome gegen die NH-Gruppe aus und bildet α-Tetramethylpyrrolin-β-carbonsäureamid. Nach vorliegender Erfindung erhält man durch Einwirkung von Halogenalkylen, wie Jodmethyl u. dergl., auf diese Base Alkylderivate derselben, indem die Base eine Alkylgruppe aufnimmt, welche an das N-Atom im Pyrrolring tritt. Man lässt beispielsweise 1 Theil α-Tetramethylpyrrolin-β-carbonsäureamid mit 1 Theil Jodmethyl und 3 Theilen Methylalkohol 5—12 Tage stehen, destillirt den Methylalkohol ab, nimmt den öligen Rückstand mit etwas Wasser auf und scheidet das N-Methyl-α-Tetramethylpyrrolin-β-carbonsäureamid durch festes Alkali ab. Die entstehenden Producte sollen zu pharmaceutischen Zwecken Verwendung finden, da sie mit der Harnsäure leicht lösliche Salze bilden. D. R.-P. 109345. Dr. H. Pauli, M.-Gladbach[2]).

M. Hoehnel[3]) stellte einige *Halogenderivate des Hexamethylentetramins, des Urotropins* dar und beschrieb deren Eigenschaften. Die neu dargestellten Hexamethylentetramin-Verbindungen sind die folgenden: 1. Hexamethylentetraminperbromid $(CH_2)_6N_4Br_4$. — 2. Hexamethylentetraminbromäthyldibromid $(CH_2)_6N_4Br_2 . C_2H_5Br$. — 3. Hexamethylentetramindijodid $(CH_2)_6N_4J_2$. — 4. Hexamethylentetraminperjodid $(CH_2)_6N_4J_4$. — 5. Hexamethylentetraminjodmethyldijodid $(CH_2)_6N_4J_2 . CH_3J$. — 6.

1) Pharm. Rundschau 1900. 2) Chem. Ztg. 1900, S. 270.
3) Arch. der Pharm. 1899, S. 692.

Hexamethylentetramindijodidhydrojodid $(CH_2)_6N_4J_2$. HJ. — 7. Hexamethylentetramindijodidhydrobromid $(CH_2)_6N_4J_2$. HBr. — 8. Hexamethylentetramindijodid-Quecksilberjodid $(CH_2)_6N_4J_2$. 2 HgJ_2. — 9. Hexamethylentetramindijodid-Quecksilberchlorid $(CH_2)_6N_4J_2$. 2 $HgCl_2$. — 10. Hexamethylentetraminchlorojodid $(CH_2)_6N_4JCl$. — 11. Hexamethylentetramin-Chloral $(CH_2)_6N_4$. CCl_3 . CHO + 2 H_2O. — 12. Hexamethylentetramin-Bromal $(CH_2)_6N_4$. CBr_3 . CHO + 2 H_2O. —

Hexäthylidentetramin. Bisher schien der Formaldehyd in seinem Verhalten gegen Ammoniak eine Ausnahme gegenüber den anderen Aldehyden zu bilden, da von diesen noch keine Verbindung beschrieben wurde, welche dem Hexamethylentetramin entspräche. — Nunmehr ist es Kudernatsch[1]) gelungen, aus Aldehydammoniak im geschlossenen Rohre neben amorphen Basen eine krystallisirte, das Hexäthylidentetramin $C_{12}H_{24}N_4$, zu erhalten. Wiederholt aus heissem Wasser umkrystallisirt, bildet das Hexäthylidentetramin $(C_2H_4)_6N_4$ farblose monokline Säulen vom Schmp. 96°, welche 6 Moleküle Krystallwasser enthalten, die im Vacuum über Schwefelsäure leicht abgegeben werden. Der wasserfreie Körper schmilzt bei 102° und unterscheidet sich von dem krystallwasserhaltigen durch seine Löslichkeit in Aether. Beim Stehen der ätherischen Lösung an feuchter Luft fällt die krystallwasserhaltige Verbindung unter Aufnahme von Wasser aus. — Salzsaures Hexäthylidentetramin $C_{12}H_{24}N_4$. 3 HCl erhält man leicht durch Lösen der Base in Salzsäure und Eindampfen zur Krystallisation, oder wenn man in die alkoholische Lösung der Base Salzsäure einleitet. Farblose, monokline Säulen, welche über 250° sich zersetzen. — Das analog zusammengesetzte bromwasserstoffsaure Salz bildet kurze, farblose Säulen, welche bei 244° unter Zersetzung schmelzen. — Das Hexäthylidentetramin unterscheidet sich vom Hexamethylentetramin dadurch, dass es Salze mit 3 Moleküle Säure giebt, während von letzterem nur solche mit 1 oder 2 Molekülen Säure bekannt sind.

4. *Aetherische Oele und Riechstoffe.*

Ueber den Wettbewerb der chemischen Industrie mit der Natur in Erzeugung von Wohlgerüchen; von O. Schmidt[2]). Vortrag gehalten auf der 29. Hauptversammlung des Deutschen Apotheker-Vereins zu Stuttgart.

Die Prüfung der ätherischen Oele mittelst des Refractometers, deren Wichtigkeit bereits durch C. Hartwich[3]) besonders hervorgehoben wurde, wurde auch von Utz[4]) auf Grundzahlreicher Versuche als eine nicht zu unterschätzende Methode bei der Werthbestimmung ätherischer

1) Monatshefte f. Chem. 1900, 21, 137.
2) Apoth. Ztg. 1900, S. 614. 3) dies. Ber. 1899, 368.
4) Apoth. Ztg. 1900, No. 52 u. 53.

Oele empfohlen. Dieselbe erweist sich nach den Mittheilungen des Verf.'s neben der Polarisation als sicheres Hilfsmittel zur Unterscheidung terpenfreier von gewöhnlichen ätherischen Oelen, sie gestattet einen Schluss auf das Alter des Oeles zu ziehen, da der Index vom jüngsten zum ältesten Oele continuirlich steigt, und ermöglicht es endlich, auf einfache Weise die Verfälschung eines ätherischen Oeles durch andere Körper nachzuweisen, sofern diese einen von ersterem verschiedenen Brechungsindex besitzen. Von grosser Wichtigkeit ist jedoch die Angabe der Temperatur, bei welcher die Brechung beobachtet wurde. Sämmtliche Untersuchungen wurden mit einem Zeiss'schen Butterefractometer, welches eine Vorrichtung zur gleichmässigen Regulirung der Temperatur besass, ausgeführt.

Ueber eine neue Methode zur Bestimmung des Gehaltes an ätherischen Oelen in Lösungen und Drogen; von Wender[1]). Verf. hat für diesen Zweck einen Apparat construirt, der die bekannten Schwierigkeiten bei der Bestimmung von ätherischen Oel in Lösung oder Drogen überwinden soll. Derselbe besteht aus einer starkwandigen, birnförmigen Glasflasche von 100 cc Inhalt, deren verengter Hals etwa 10 cm lang ist, genau 2 cc fasst und in 20 gleiche Theile getheilt ist. Die Fortsetzung des Halses bildet eine 25 cc fassende Kugel, die mit einem Gummistopfen verschliessbar ist. Von der zu untersuchenden alkoholischen Lösung irgend eines ätherischen Oeles, z. B. Spiritus Sinapis, bringt man 50 cc in den Apparat, fügt einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure hinzu und füllt mit Wasser bis zur Marke auf, nachdem man den Apparat vorher in einem Wasserbade auf genau 20° C. gebracht hat. Zu der milchig trüben Flüssigkeit giebt man 25 cc Petroläther, verschliesst den Apparat und schüttelt 10 Minuten tüchtig durch. Der Petroläther nimmt das ganze ätherische Oel auf. Man lässt nun im Wasserbade so lange stehen, bis sich die Petrolätherlösung im oberen Theile des Apparates angesammelt hat und die alkoholische Flüssigkeit ganz klar erscheint. Hierauf liest man an der Scala die Volumverminderung der alkoholischen Lösung ab und berechnet durch Multiplication mit 2 den Procentgehalt an ätherischem Oele. Die Petrolätherlösung kann nachträglich noch zur weiteren Controlle polarimetrisch geprüft werden. Verf. hat in Gemeinschaft mit Gregor zahlreiche Citronen- und Pomeranzenessenzen des Handels nach diesem Verfahren untersucht und durch vergleichende Bestimmungen sich von der Genauigkeit desselben überzeugt. Auch die Bestimmung des Gehaltes an ätherischem Oele in Pflanzentheilen kann nach dieser Methode ausgeführt werden, indem man die zerkleinerte Droge mit Alkohol macerirt und sodann im Dampfstrom abdestillirt. Das erhaltene Destillat wird wie eine alkoholische Lösung behandelt.

---

1) Pharm. Post 1900, S. 70.

Die Viscosität der ätherischen Oele. Nach E. Dowzard[1]) kann die Bestimmung der Viscosität der ätherischen Oele für die Prüfung derselben von Werth sein. Die Viscosität des reinen Citronenöles fand er zu 139,6, die des Citrens zu 105,8 und die einer Mischung von Citren mit 7,5 % Citral zu 114,9. — Weiterhin fand er die Viscosität für: Bergamottöl zu 219,8, Pomeranzenöl zu 112,5, Citronellöl zu 536, Rosmarinöl zu 320, Wintergreenöl zu 261, Sassafrasöl zu 238.

K. Erdmann[2]) studirte das *Verhalten der Riechstoffe gegen flüssige Luft.* Flüssiger Stickstoff mischt sich mit flüssigem Sauerstoff in jedem Verhältnisse; man beobachtet niemals eine Scheidung in zwei Schichten, wenn man die in frisch dargestelltem Zustande sehr stickstoffreiche flüssige Luft der allmählichen Verdunstung im Weinhold'schen Vacuumgefäss überlässt, wobei sie immer blauer und sauerstoffreicher wird. Für andere Stoffe scheint jedoch die Lösungsfähigkeit der flüssigen Luft keine grosse zu sein. In viel Aether hineinfiltrirt sinkt sie unter, während man umgekehrt auch keine klare Lösung erhält, sondern der hereingebrachte Tropfen Aether sofort zu krystallisiren beginnt. Ebenso werden selbst sehr kleine Mengen von Wasserdampf oder von Kohlendioxyd von der flüssigen Luft nicht gelöst, sondern fallen sofort in fester Form aus. Dagegen hat Erdmann gefunden, dass verschiedene Riechstoffe — bis jetzt wurden Citral, Rosenöl und Jonon geprüft — sich in flüssiger Luft merklich auflösen und mit der siedenden Luft, trotz der niederen Temperatur von rund — 190°, in dem Maasse verdampfen, dass der Geruch sich der wieder vergasenden Luft in sehr kräftiger Weise mittheilt. Verf. nimmt eine specifische Lösungskraft der flüssigen Luft für diese Riechstoffe an.

Basilicum-Oel. Im Jahresbericht des botanischen Gartens in Buitenzorg für 1898 wird über zwei verschiedene Basilicum-Oele berichtet. Eine grossblätterige Varietät von Ocimum Basilicum, die von den Eingeborenen „Selasih Mekah" genannt wird, gab bei der Destillation 0,18 bis 0,32 % ätherisches Oel vom spec. Gew. 0,90 bei 26°. Optische Drehung im 200 mm langem Rohre —30,5 bis —36°. Das Oel war reich an Eugenol, und zwar variirte der Gehalt an diesem Phenol zwischen 30 und 40 Volumprocenten. Aus den nicht sauren Antheilen liess sich ein um 190° siedender Körper von angenehmem Geruch abtrennen, dessen Untersuchung noch im Gange ist. Eine zweite Varietät von Ocimum Basilicum lieferte ca. 0,2 % nach Fenchel riechendes Oel vom spec. Gew. 0,948 bei 25°. Es siedete grösstentheils von 214 bis 218° und bestand hauptsächlich aus Methylchavicol. Durch Behandeln mit alkoholischem Kali wurde daraus Anethol und bei der Oxydation Anissäure erhalten[3]).

Boldoblätteröl, wurde von H. Haensel[4]) dargestellt und eine

1) Pharm. Journ. 65, 100. 2) Journ. pract. Chem. 1900, S. 225.
3) Schimmel u. Co., Bericht 1900, April.
4) Heinr. Haensel, Bericht über 4. Vierteljahr 1899.

Ausbeute von 2,4 % erzielt; das Oel hat in rohem Zustande eine glänzende, hellrothbraune Farbe und zeigt ein specifisches Gewicht von 0,94 bei 15° C., während es nach der Rectification eine citronengelbe Farbe annimmt und ein specifisches Gewicht von 0,9266 bei 15° C. aufweist. Polarisation im 100 mm-Rohr bei 20° C. + 2,25, Brechungsindex bei 20° C. 1,4777.

Ein neues Terpen, das Bornylen, haben G. Wagner und W. Brykner[1]) auf folgende Weise erhalten: Die Verff. erhitzten Bornyljodid mit concentrirter alkoholischer Kalilauge in einem Autoclaven vier Stunden hindurch. Das weingeistige Destillat vom Reactionsproducte, sowie das mit Wasserdämpfen Uebergegangene wurde fractionirt und lieferte schliesslich neben einem zwischen 152 und 160° übergehenden, festen Kohlenwasserstoffgemenge eine kleinere Menge eines zwischen 175 und 220° siedenden Oeles. Letzteres reducirte Kaliumpermanganat in der Kälte nur langsam, siedete grösstentheils bei 200 bis 210° und bestand in der Hauptsache anscheinend aus dem Aethyläther des Borneols oder Isoborneols. Das Kohlenwasserstoffgemenge wurde getrennt durch dreistündiges Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 55—60° mit schwefelsäurehaltiger Essigsäure. Während das gewöhnliche Camphen dabei in Isobornylacetat übergeht, bleibt das neue Terpen $C_{10}H_{16}$ zurück. Dasselbe ist ein fester, bei 97,5 bis 98° schmelzender und bei 149—150° (750 mm) siedender Körper, welcher ganz ungemein flüchtig ist und an den Gefässwandungen in durchsichtigen, prächtig glänzenden Krystallen sublimirt. Durch Oxydation des Terpens mit Permanganat entsteht active Camphorsäure. In dem neuen Terpen liegt jedenfalls das eigentliche, dem Camphor und dem Borneol entsprechende Camphen vor, das sich mit Chlorwasserstoff voraussichtlich zum Chloranhydrid des Borneols (Pinenhydrochlorid) verbinden lassen wird. Die Verfasser schlagen für dasselbe den Namen Bornylen vor. Als Isobornylen soll dann das andere Camphen bezeichnet werden, welches sich durch Permanganat zu Camphencamphorsäure, Camphenylsäure und Camphenylon oxydiren lässt und dem Isoborneol entspricht.

Camphan. Durch Reduction von in Eisessig gelöstem Pinenhydrojodid mittelst Zinkstaub und Jodwasserstoffsäure gelangte O. Aschan[2]) zum Camphan $C_{10}H_{18}$, welches bei der Wasserdampfdestillation im Kühler zurückbleibt und sich durch Umkrystallisiren aus siedendem Methylalkohol leicht reinigen lässt. Beim raschen Verdunsten kleinerer Mengen der alkoholischen Lösung bilden sich sehr charakteristische regelmässig sechsseitige Blätter. Es schmilzt bei 153—154, ist optisch inactiv und anscheinend identisch mit dem Camphan, welches von Kachler und Spitzer durch Einwirkung von Natrium auf eine kochende Benzollösung von Bornylchlorid unter gleichzeitiger Bildung von Camphan erhalten wurde.

1) Chem. Ztg. 1900, Rep. 28.
2) Ber. d. D. chem. Ges. 1900, 1006.

Cardamomenöl aus Kamerun-Cardamom unterscheidet sich in seinem physikalischen und optischen Verhalten wesentlich von dem aus indischem Cardamom — Elettaria Cardamomum — gewonnenen. Es besitzt ein niedrigeres spezifisches Gewicht und polarisirt nach links[1]).

Die Bestimmung des Carvons im Ol. Carvi und Ol. Menthae crispae wird nach J. Walter[2]) in analoger Weise ausgeführt wie die Bestimmung des Citrals und Citronellals im Citronenöl[3]) durch Ueberführung in die Oxime. Die Ausführung der Bestimmung geschieht in folgender Weise: 2—5 g Carvon oder des carvonhaltigen Oeles werden in ein weithalsiges Kölbchen gebracht und etwa 10 g einer frisch bereiteten wässrigen Lösung (etwa 2:3) von Hydroxylaminchlorhydrat hinzugefügt. Nach Zusatz von 25 cc aldehydfreiem Alkohol und 2,0 g zweifach kohlensaurem Natrium wird das Kölbchen mit einem Rückflusskühler (in Form einer weiten Glasröhre) versehen und ½ Stunde lang auf dem Wasserbade in gelindem Siedem erhalten. Nach erfolgter Abkühlung (auf etwa 25°) fügt man 6 cc Salzsäure (1,12) hinzu und bringt in einen ½-Literkolben unter Nachspülen von Kölbchen und Kühlrohr mit verdünnter Salzsäure und hiernach mit Wasser. Nachdem das Gesammtvolumen unter kräftigem Umschütteln auf 500 cc gebracht worden ist, wird filtrirt und in 25—50 cc des Filtrates das unverbrauchte Hydroxylamin in der bei der Werthbestimmung des Citronenöles beschriebenen Weise zurücktitrirt. Die zur Titration verwandte Lauge muss durch Barythydrat von Kohlensäure befreit sein.

Die von Schimmel u. Co.[4]) gegen diese Methode geäusserten Bedenken, dass man infolge eines Verlustes an Hydroxylamin zu hohe Resultate finde, theilt Walter nicht, da er festgestellt hat, dass bei Gegenwart von Bicarbonat in einem indifferenten Medium ein Verlust an Hydroxylamin nicht eintritt[5]).

Die Bestandtheile des *Cascarillöles* wurden von G. Fendler[6]) von Neuem untersucht. Verf. fand in dem Oele folgende Stoffe: (Sdp. 263—270°) Cascarillsäure, $C_{11}H_{20}O_2$, 2 % sehr geringe Mengen von Palmitinsäure und Stearinsäure, Eugenol nebst Spuren von Kresol 0,3 %, ein Terpen, $C_{10}H_{16}$, (Sdp. 155—157°) 10 %, Links-Limonen 8,8 %, Cymol 13,2 %, Sesquiterpen, $C_{15}H_{24}$, (Sdp. 255—257°) 10,5 %, Sesquiterpen, $C_{15}H_{24}$, (Sdp. 260—265°) 33 %, einen Alkohol, $C_{15}H_{23}OH$, 11 %, hochsiedende, wasserstoffhaltige Antheile 10 %, Harz 1 %.

Cassia-Fistula-Oel. Die zerkleinerte Röhrencassia behandelte Haensel mit gespannten Wasserdämpfen und erzielte ein ätherisches Oel von dunkelgelber Farbe. Die Ausbeute betrug 0,0368 %.

1) Heinr. Haensel, Bericht über 1. Vierteljahr 1900.
2) Pharm. Centralh. 1900, 613. 3) dies. Ber. 1899, 370.
4) Bericht von Schimmel u. Co, April 1900.
5) Pharm. Centralh. 1900, 585.
6) Arch. d. Pharm, 1900, 671.

Das Oel bildet bei gewöhnlicher Temperatur eine amorphe Masse, die bei 41° C. zu einer dicken Flüssigkeit schmilzt und schwachsaure Reaction zeigt. Der Geruch ist fruchtähnlich bezw. honigartig. Schüttelt man das Oel mit heissem Wasser, so nimmt dieses ebenfalls eine saure Reaction an, so dass die Anwesenheit einer organischen Säure angenommen werden durfte. Dieselbe wurde als normale Buttersäure charakterisirt[1]).

Das ätherische Oel von Chrysanthemum japonicum; von G. Perrier[2]). In den grünen Blättern von Chrysanthemum japonicum ist in einer Menge von ungefähr 0,16 % ein ätherisches Oel enthalten, welches in seinem Geruch an Pfefferminz- und Kamillenöl erinnert. Beim Beginn der Blüthe ist die Ausbeute an Oel aus der Pflanze am grössten. Es siedet bei 160° C., das specifische Gewicht ist bei 15° C. 0,932, die Refraction = 1,4931 bei 18° C. Es löst sich in 10 Theilen Alkohol von 70 %, beim Abkühlen auf —15° C. scheidet sich eine kleine Menge eines festen, paraffinartigen Körpers aus; bei —24° C. wird es dick, beim Einstellen in eine Mischung aus Aether und festem Kohlensäureanhydrid wird es ganz fest. Auf Lackmus reagirt das Oel sauer, es enthält Bestandtheile, welche mit Natriumbisulfit Verbindungen eingehen, die Verseifungszahl ist 8,61. Bei der Spaltung der durch Aetzalkali gewonnenen Verbindung mit Salzsäure wird eine feste Säure abgeschieden, welche im Geruche Aehnlichkeit mit Angelicasäure hat.

In neuerer Zeit ist nach Schimmel u. Co.[3]) von Java ein *Citronell-Oel* von wesentlich feinerer Qualität als das gewöhnliche Ceylon-Citronellöl, welches aus einem als „Lana Batu" bezeichnetem Grase destillirt wird, in den Handel gebracht worden. Dasselbe wird aus einem Citronellgras, „Maha pangiri" genannt, bereitet und liefert ein Oel mit verhältnissmässig niedrigem specifischen Gewicht (bis 0,894), niedriger Drehung (bis —3°), viel acetylirbaren Bestandtheilen (bis 91 %), das erheblich leichter löslich in 80 %igem Alkohol ist, als das Oel von Lana Batu. Soweit die bisherigen Untersuchungen reichen, haben beide Oele dieselben Bestandtheile, sind aber, was die Mengen derselben anbelangt, sehr verschieden, denn das Java-Oel hat bei fast gleichem Geraniolgehalt beinahe den doppelten Citronellalgehalt der Lana Batu-Oele. Auch ist der Gehalt an Methyleugenol bei ersterem Oele sehr gering, wie das niedrige specifische Gewicht zu erkennen giebt. — Java-Citronell-Oel No. 1. Spezifisches Gewicht 0,892 bei 15°; optische Drehung —0° 50′ bei 20°, löslich in 1 Volumen 80 %igen Alkohols und mehr. — Java-Citronell-Oel No. 2. Specifisches Gewicht 0,892 bei 15°; optische Drehung —2° 26′ bei 18°; Verseifungszahl = 46,6; löslich in 1 Volumen 80 %igen Alkohols und mehr, $n_{D16} = 1{,}46862$. In der nach-

1) Heinr. Haensel, 1900, Herbstbericht.
2) Bull. Soc. Chim. nach Pharm. Journ. 1900.
3) Schimmel u. Co., Bericht April 1900.

stehenden Tabelle sind die weiter erhaltenen Resultate zusammengestellt.

Bezeichnung	Gesammt-alkohol %	Citronellal %	Geraniol %	Methyleugenol %
Java-Oel No. 1	88,6	50,45	38,15	0,78
" " 2	87,21	55,34	31,87	0,84
Lana Batu-Oel	61,1	28,2	32,90	8,0.

Darwiniaöle. Das Oel von *Darwinia fascicularis* Rudge, besitzt angenehmen Geruch und enthält gegen 60 % Geranylacetat neben etwa 13 % eines leicht veresterbaren Alkohols (Geraniol?) Das Oel von *Darwinia taxifolia* A. Cunn. enthält aller Wahrscheinlichkeit nach Linalool [1]).

Neue Eucalyptusöle wurden von Schimmel u. Co.[2]) beschrieben. I. Oel von Eucalyptus bicolor: Specifisches Gewicht 0,8866; Drehungswinkel $\alpha_D = -21^\circ 50'$. Unlöslich in 70%igem, löslich in 9 Theilen 80%igen Alkohols. Es enthält viel Phellandren und wenig Cineol und gehört demnach zu den minderwerthigen Eucalyptusölen. II. Oel eines Eucalyptus, der als Red Gum of Tenterfield bezeichnet wird. Specifisches Gewicht 0,9144; Drehungswinkel $\alpha_D = -2^\circ 38'$. Unlöslich in 70%igem, löslich in 1 Theil 80%igen Alkohols. Das Oel riecht nach Cuminaldehyd, enthält Cineol, ist aber frei von Phellandren; es steht, wie aus diesen Daten hervorgeht, an der Grenze der guten Eucalyptusöle, vermag jedoch ein normales Globulusöl nicht zu ersetzen.

Das ätherische Oel von Eucalyptus aggregata stellt nach Untersuchungen von H. G. Smith[3]) eine leicht bewegliche, hell orangerothe Flüssigkeit vor, die in ihrem Geruche nur wenig an Eucalyptusöl erinnert. Es besitzt ein ziemlich hohes specifisches Gewicht. Bei der unter Atmosphärendruck vollzogenen fractionirten Destillation gingen 26 % zwischen 156 und 164° C. siedender, hauptsächlich r-Pinen enthaltender Antheile über, zwischen 164 und 245° C. destillirten nur 12 % über, der zwischen 245 und 292° C. übergehende Antheil macht 22 % aus, der Rückstand schied beim Abkühlen Krystalle ab. Das specifische Gewicht des Rohöls betrug bei 15° 0,956, das der zwischen 156 und 164° C. gewonnenen Fraction 0,866, der zwischen 164 und 245° C. übergehende Antheil hatte das specifische Gewicht 0,8769, der zwischen 245 und 292° C. erhaltene = 0,9868. Das specifische Drehungsvermögen der ersten Fraction: $[\alpha]_D = +27,13^\circ$. Phellandren und Cineol wurden in dem Oel nicht aufgefunden. Als Hauptbestandtheile sind r-Pinen und Eudesminsäure-Amylester neben einigen polymerisirten Terpenen anzusehen. Ein neuer

1) Schimmel u. Co., Bericht Octob. 1900. 2) ebenda.
3) Journ. Roy. Soc. nach Pharm. Journ. 1900.

Körper, der in geringer Menge in dem Oel vorhanden ist, konnte noch nicht bestimmt werden.

Ueber das Vorkommen von Eudesminsäureester in Eucalyptusölen. Durch H. G. Smith und R. T. Baker[1]) war die Gegenwart eines Esters in dem ätherischen Oele von Eucalyptus macrorrhyncha festgestellt worden. Smith hat nun in gewissen Eucalyptusölen den Amylester der Eudesminsäure aufgefunden und nimmt an, dass der den Eukalyptusölen eigenthümliche Geruch hauptsächlich auf die Gegenwart dieses Esters zurückzuführen sei. Der von Schimmel u. Co. im ätherischen Oel von Eucalyptus globulus nachgewiesene Amylalkohol entstammt wahrscheinlich auch einem Ester. Die Ausbeute an Oel aus den Eucalyptus-Species, deren Oel den Eudesminsäureester in grösserer Menge enthält, ist durchgängig sehr gering; z. B. enthalten die Blätter von Eucalyptus aggregata nur 0,04 % ätherisches Oel. Sicher nachgewiesen wurde der Ester in den Oelen von E. botryoïdes, E. saligna, E. rostrata u. a. Man hat die Gegenwart des in dem Ester enthaltenen Amylalkohols mit dem bekanntlich in Eucalyptusölen vorkommenden Valeraldehyd in Zusammenhang gebracht, ferner wird angenommen, dass der in vielen ätherischen Oelen aufgefundene Körper, der eine gewisse Aehnlichkeit mit Cuminaldehyd besitzt, mit der Eudesminsäure in Beziehung zu setzen ist. In dem Oel von E. rostrata ist der Eudesminsäure-Amylester neben dem an Cuminaldehyd erinnernden Körper enthalten. Dieser Körper ist nicht der Cuminaldehyd, als welcher er früher angesprochen wurde, denn derselbe hat ein grösseres Drehungsvermögen und besitzt ein höheres specifisches Gewicht, sowie einen höheren Siedepunkt als der Cuminaldehyd, auch zeigt das Oxim einen höheren Schmelzpunkt. Das Oel von E. patentinervis enthält geringe Mengen eines Esters, seinen Geruch verdankt es aber hauptsächlich der Gegenwart von Linalool oder Geraniol; es enthält 16,5 % freien Alkohol. Ausserdem wurde in diesem Oel eine kleine Menge Citral aufgefunden.

Ueber den von ihm zuerst im Oele von Eucalyptus piperita aufgefundenen *Eucalyptus-Kampher* oder das *Eudesmol* machte Smith[2]) weitere Mittheilungen. Dieser merkwürdige Körper ist bisher in den Oelen folgender Pflanzen aufgefunden worden: Eucalyptus goniocalyx, E. Smithii, E. Camphora, E. stricta, E. elaeophora, E. macrorrhyncha und E. piperita. Als Ausgangsmaterial für die Darstellung grösserer Mengen von Eudesmol diente das Oel von Eucalyptus macrorrhyncha, von dem die bis 190° siedenden Antheile durch fractionirte Destillation entfernt worden waren. Aus dem Rückstande schied sich der rohe Eucalyptus-Kampher als butterartige, krystallinische Masse aus, die durch Aufstreichen auf poröse Thonplatten, Auflösen in Alkohol, Zufügen

1) Journ. Roy. Soc. nach Pharm. Journ. 1900.

2) Journal and Proceedings of the Royal Society of New South Wales 33, 1899, 86. Schimmel u. Co., Bericht 1900, April.

von Wasser bis eine geringe Trübung bestehen blieb und Auskrystallisiren aus dieser Lösung, gereinigt wurde. Durch mehrmaliges Wiederholen dieser Operation wurden rein weisse, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 79—80° erhalten. Eudesmol ist unlöslich in Wasser und wässerigen Alkalien, leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln wie Alkohol, Aether, Petroläther usw.; es sublimirt leicht, ist optisch inactiv und ist seiner Zusammensetzung nach ein Isomeres des Laurineenkamphers, $C_{10}H_{16}O$. Gefunden im Mittel von 5 Elementaranalysen: 78,7 % C. und 11,14 % H, berechnet 78,94 % C und 10,53 % H. Das Molekulargewicht betrug 150, berechnet für $C_{10}H_{16}O$ = 152. Durch Einwirkung von starker Salpetersäure in der Kälte entstand ein Dinitroproduct, das, obwohl löslich in Alkohol, Aether und Aceton, aus diesen Flüssigkeiten nicht in krystallisirtem Zustande erhalten werden konnte. Schmp. 90°. Die Stickstoffbestimmung ergab 11,8 % N, während die Formel $C_{10}H_{14}(NO_2)_2O$ 11,57 % erfordert. Beim Bromiren in Eisessiglösung in der Kälte schied sich ein Dibromid ab, das ebensowenig wie die Nitroverbindung zum Krystallisiren zu bringen war. Es stellte eine ziemlich harte, aber noch plastische Masse vom Schmp. 55 bis 56° dar. Die Brombestimmung wies auf ein Dibromid hin: Gefunden 52,34 % Br, berechnet für $C_{10}H_{16}Br_2O$ 51,3 % Br. Das Sauerstoffatom des Eudesmols ist weder alkoholischer noch ketonischer Natur. Es gelang nicht ein Wasserstoffatom zu ersetzen, auch reagirte der Körper nicht mit Phenylhydrazin. Bei der Oxydation des Eudesmols mit verdünnter Salpetersäure entstand eine bei 165—168° schmelzende Säure, die Smith für i-Kamphoronsäure hält. Der Cineolgehalt der Eucalyptus-Oele wechselt je nach dem Reifestadium der zur Destillation verwendeten Blätter, auch soll der Gehalt an Cineol bei den Eudesmol führenden Oelen nach Smith zunehmen, wenn die Oele so aufbewahrt werden, dass der Luftsauerstoff einwirken kann. Es wird deshalb angenommen, dass Eudesmol ein Zwischenproduct bei der Bildung des Cineols sei. Smith stellt schliesslich eine Formel für Eudesmol auf, die dieser Vermuthung Rechnung trägt und durch die auch die Entstehung der Kamphoronsäure ihre Erklärung fände. Ob aber die bei der Oxydation mit Salpetersäure entstehende Säure wirklich Kamphoronsäure ist, darüber müssen, ehe weitere Schlüsse gezogen werden können, eingehendere Versuche, die in Aussicht gestellt werden, Auskunft geben.

Ueber die Geraniumöle; von Jeancard und Satie[1]). Die Geraniumöle enthalten sämmtlich freie Säure. Man sollte deshalb auch die Acidität dieser Oele bestimmen und sich nicht mit der Bestimmung des Estergehaltes begnügen. Verff. haben die Acidität in folgender Weise bestimmt: Man wägt 3 g des Oeles ab, fügt 10 cc 96 %igen Alkohols und 10 cc $^1/_2$ n-Kalilauge hinzu, fällt nach 2 Minuten mit Wasser und titrirt den Ueberschuss des

---

1) Bull. de la Soc. chim. de Paris (3), 23, 37—39.

Alkalis mit $^1/_2$ n-H_2SO_4 zurück. Die von 1 g Oel verbrauchten Milligramme KOH geben den „Verseifungskoeffizient in der Kälte" an. Es ist wichtig, die Einwirkungszeit des Alkalis nicht über 2 Minuten auszudehnen, um eine theilweise Verseifung der Ester zu vermeiden. Der nach 2 Minuten langer Einwirkung erhaltene Verseifungskoeffizient in der Kälte giebt genau oder doch sehr annähernd den wirklichen Gehalt des Oeles an freier Säure an. Die Bestimmung des Verseifungskoefficienten in der Kälte führte zu der Beobachtung, dass sich die Geraniumöle an der Luft oxydiren. So zeigte ein Geraniumöl von Bourbon (Verseifungskoeffizient in der Kälte 56,00), welches 2 Monate lang in einer nur theilweise gefüllten Flasche aufbewahrt worden war, nach Ablauf dieser Zeit eine Acidität von 66,73. Die Acidität eines Geraniumöles von Cannes dagegen schwankte im Laufe eines Jahres nur zwischen 26,6 und 29,66. Die Geraniumöle verschiedener Herkunft enthalten wechselnde Mengen freier Säure (Cannes 26,6, Spanien 43,40, Afrika 42,93, Korsika 40,13, Bourbon 56,00, Indien 9,60). Diese Acidität muss man bei der Bestimmung des Estergehaltes in Rechnung ziehen. Nächst dem Palma rosa-Oel enthält das Oel von Cannes am wenigsten freie Säure und oxydirt sich am langsamsten an der Luft.

Umwandlung von Geraniol in Terpineol. K. Stephan[1]) war es vor einiger Zeit gelungen, den aliphatischen tertiären Alkohol Linalool $C_{10}H_{18}O$ durch saure Agentien unter Ringschliessung in Terpineol vom Schmp. 35° zu verwandeln. Er hat nunmehr gefunden, dass bei analoger Behandlung (mit Ameisensäure und Eisessig-Schwefelsäure) auch der dem Linalool isomere primäre Alkohol Geraniol $C_{10}H_{18}O$, welcher ebenfalls eine offene Kette und 2 Aethylenverbindungen besitzt, in Terpineol umgewandelt wird. Jedoch erfolgt die Ringschliessung hier wesentlich schwerer und ist die Ausbeute erheblich geringer als beim Linalool. Das Terpineol war völlig identisch mit dem aus Linalool. Während das nach irgend einem Verfahren erhaltene feste Terpineol $C_{10}H_{18}O$ im Geruch an Cardamomen erinnert, liefert aus Pinen bereitetes Terpinhydrat beim Kochen mit verdünnten Säuren ein flüssiges Terpineol, welches einen angenehmen Geruch nach Maiblumen und Flieder besitzt. Verf. hat nun gefunden, dass aus Geraniol durch Hydrolyse bereitetes Terpinhydrat gleichfalls ein flüssiges Terpineol mit dem maiblumen- und fliederartigen Geruche liefert. Man kann also je nach der Behandlungsart von demselben Geraniol sowohl zu dem festen, bei 35° schmelzenden als auch zu dem flüssigen Terpineol gelangen.

Hesperideenöle. Eine eingehende Arbeit über *die flüchtigen Oele der Hesperideen* lag von Soldaini und Berté[2]) vor. Für reine Oele wurden bei 15° folgende specifischen Gewichte ermittelt: Lemonöl 0,854—0,860, Bergamottöl 0,882—0,886 und Pome-

1) Journ. f. pract. Chem. 1899, 244.
2) Bollet. chimic. farm. 1899, 537, d. Chem.-Ztg. 1899, Rep. 323.

ranzenöl 0,847—0,853. Das Drehungsvermögen bei 20° im 100 mm langen Rohre ist für die genannten Oele 56—66°, 8—20° und 96—98°. Die Siedetemperatur bei gewöhnlichem Druck ist für Lemonöl 171—172°, für Pomeranzenöl 173—174°. Die Menge des Citrals im reinen Lemonöl beträgt nicht unter 6,5 %. Werden 20 cc des Oeles unter 20—30 mm Druck der fractionirten Destillation unterworfen, so sollen die zuerst übergehenden 10 cc des Destillates kein geringeres Drehungsvermögen zeigen als das Oel selbst. Ein Zusatz von Pomeranzenöl zum Lemonöl wird daran erkannt, dass eine gelbe Färbung auftritt, wenn man einen Tropfen des Oels mit 15—20 Tropfen bromirtem Chloroform behandelt, und dass Natriumbisulfitlösung einen gelben flockigen Niederschlag giebt (reines Lemonöl liefert einen weissen krystallinischen Niederschlag). Reines Bergamottöl hat einen zwischen 21 und 22 % schwankenden Gehalt an Linalylacetat. Werden 15 cc des Oels unter 20—30 mm Druck fractionirt destillirt, so müssen die ersten 5 cc Destillat ein 2½ Mal grösseres Drehungsvermögen haben als das Oel selbst; die dann folgenden 9,5 cc sollen aber fast inactiv sein. Bei der Verdampfung im Wasserbade soll der Rückstand zwischen 5 und 6 % betragen. Das Oel soll sich in dem halben Volum 90 %igen Alkohols lösen und die Lösung darf beim Versetzen mit mehr Alkohol nicht trübe werden. Werden von reinem Pomeranzenöl 20 cc unter 10—20 mm Druck der fractionirten Destillation unterworfen, so zeigen die ersten 10 cc des Destillats ein um 1—2° und auch um 3° höheres Drehungsvermögen als das ursprüngliche Oel. Mit dem Schiff'schen Reagens für Aldehyde giebt das Oel keine Färbung.

Untersuchungen über die fortschreitende Entwickelung des Bergamottöles; von Eugène Charabot[1]). Um beurtheilen zu können, wie sich die einzelnen Bestandtheile des Oeles während der Entwickelung der Frucht in einander umwandeln, hat Verf. 2 Bergamottöle untersucht, von denen das eine aus völlig entwickelten, aber noch grünen, das andere aus reifen Früchten desselben Baumes gewonnen war. Aus der Untersuchung geht hervor, dass sich die Menge der freien Säuren während der Reife ein wenig vermindert, andererseits die Menge des Linalylacetats um 3,5 % zunimmt, dass ferner die Gesammtlinalolmenge während der Reife kleiner und die Terpenmenge grösser wird, wobei aber der relative Gehalt des Terpens an Limonen und Dipenten constant bleibt. Die Bergaptenmenge nimmt ebenfalls während der Reife etwas ab. Aus der Thatsache, dass die Menge des Gesammtlinalols abnimmt, während die Menge des Linalylacetats zunimmt, geht hervor, dass das Linalol vor seinem Essigester entsteht. Die freie Essigsäure wirkt dann auf das Linalol, indem sie einen Theil dieses Alkohols esterificirt und aus einem anderen Theil unter Bildung von Limonen und Dipenten Wasser abspaltet. Die letztere Annahme findet ihre Bestätigung in der Thatsache, dass die

1) Compt. rend. 129, 728—31.

Terpenmenge während der Esterifikation zunimmt, ohne dass der procentuale Gehalt an Limonen und Dipenten sich ändert. Im grossen und ganzen fällt die Bildungsperiode des Linalols mit der Entwickelung der Frucht zusammen, während die von der Dehydratation des Alkohols begleitete Esterifikation vor allem während der Reife der Frucht stattfindet.

Bergamottöl. Das Linalylacetat ist mit dem Namen *Bergamiol* (nicht Lavendol, wie ein Jahresbericht der Handelskammer zu Reggio-Calabrien angiebt — obwohl Linalylacetat auch im Lavendelöl vorkommt) belegt worden, weil dieser Ester der am meisten charakteristische Bestandtheil des Bergamottöles ist und in diesem zuerst aufgefunden wurde. Seine Einführung in den Handel ist erfolgt, um der Parfümerie an Stelle der Bergamottöle mit schwankendem Estergehalte ein stets gleichwerthiges Product zu liefern, nicht aber, um unredlichen Händlern ein Mittel an die Hand zu geben, Bergamottöle mit niedrigem Gehalte an Linalylacetat in esterreichere umzuwandeln. Dies verbietet sich durch den hohen Preis des Bergamiols ganz von selbst[1]).

Zur Bestimmung des Essigsäurelinalylesters im Bergamottöl werden nach Soldaini und Berté[2]) 1,5 g genau gewogenes Oel mit einem Ueberschusse von alkoholischer $^1/_2$-normaler Kalilauge verseift; nach dem Erkalten wird etwas 80%iger Alkohol zugesetzt und der Kaliüberschuss mit $^1/_2$-normaler Schwefelsäure und Phenolphthaleïn zurücktitrirt. Die verbrauchten cc Kalihydrat, mit 0,09775 multiplicirt, giebt die Menge des Esters, dessen Molekulargewicht hierbei zu 195,5 angenommen ist.

Die aus dem *Bergamottöl* isolirten Terpene sind ihrer Menge nach nicht unbeträchtliche. Welcher Unterschied zwischen dem gewöhnlichen Bergamottöl und dem terpenfreien Bergamottöl besteht, erhellt aus den nachfolgenden Bestimmungen des specifischen Gewichts und der Polarisation:

	Bergamottöl	Terpenfreies Bergamottöl	Terpene aus Bergamottöl
Specifisches Gewicht bei 15° C. . .	0,8828	0,8848	0,8482
Polarisation 100 mm-Rohr bei 20° C. .	+7,10	—8,81	+63,16.

Die leichte Löslichkeit des *terpenfreien Bergamottöles* ergiebt sich aus Folgendem:

1 Vol. Oel ist löslich in 24 Vol. 57 Vol.-% Alkohol
1 „ „ „ „ „ 5,9 „ 60 „ „
1 „ „ „ „ „ 2,5 „ 70 „ „ [3])

Unter dem Namen *Bergamottella* wird in Calabrien eine Essenz gewonnen, zu der das Material die im Sommer von den Bergamottbäumen fallenden Früchte bilden; dieses ätherische Oel ist von dunkler Farbe, hat ein abweichendes Parfüm und ist zwar

1) Schimmel u. Co., Bericht 1900, Octob.
2) Chem. Ztg. 1899, Rep. 323.
3) Heinr. Haensel, Bericht über 1. Vierteljahr 1900.

billiger als das grüne Bergamottöl, kann für dieses aber keinen Ersatz bilden[1]).

Die terpenfreien Citronen- und Pomeranzenöle des Handels; von Neumann Wender und Georg Gregor[2]). Verff. untersuchten terpenfreie Citronen- und Pomeranzenöle, wie sie im Handel vorkommen. Sie bestimmten die Polarisation der Oele in alkoholischer Lösung im 100 mm-Rohr bei 20° C., nachdem sie sich davon überzeugt hatten, dass die Abweichungen durch Lösung in Alkohol äusserst gering waren. Auf reines Oel berechnet fanden sie die Polarisation dreier terpenfreier Citronenöle zu —7,41, —0,99, + 7,34; die Polarisation von drei verschiedenen terpenfreien Pomeranzenölen betrug + 13,10, + 63,91, + 69,70. Die Löslichkeitswerthe der untersuchten Oele wurden in der Weise ermittelt, dass man je 1 cc der 10 %igen alkoholischen Oellösung in hohen Glascylindern mit destillirtem Wasser von 15° C. unter Schütteln verdünnte, bis eine gleichmässige, sehr schwach opalisirende Flüssigkeit erhalten wurde. Es verbrauchten hierzu 1 cc 10 %iger Lösung obiger terpenfreien Citronenöle 400, 500 und 1000 cc Wasser, 1 cc 10 %iger Lösung obiger terpenfreien Pomeranzenöle 500, 1000 bezw. 1200 cc Wasser. Es steht also die Löslichkeit mit dem Rotationsvermögen in einem gewissen Zusammenhange. Haensel fand bisher bei gutem terpenfreiem Citronenöl eine Polarisation von —7,65 bis —8°, bei ebensolchem Pomeranzenöl von + 13,81 bis 15,69° im 100 mm-Rohr bei 20°; Verff. fanden in je einer Probe —7,41° und + 13°.

Citronenöl. Parry[3]) empfahl eine Methode zur *Bestimmung des Citrals und des Citronellals im Citronenöle* mittelst Cyanessigsäure, die mit den Aldehyden durch Condensation in alkalischer Lösung bei niederer Temperatur Citraliden bez. Citronellalidencyanessigsäure bildet. Schimmel u. Co.[4]) lassen auf Grund ihrer Versuche diese Methode als brauchbar nicht gelten, da sie ungenaue (zu hohe) Zahlen giebt.

In einem Streitfalle fanden sich Schimmel u. Co.[5]) veranlasst, die Empfindlichkeit der auf den *Nachweis eines Zusatzes von Weingeist zum Citronenöl* gerichteten Prüfungen des Arzneibuches (III. Ausgabe) festzustellen. Ein zum Vergleich mit 1 % Weingeist versetztes Citronenöl trübte sich beim Eintropfen in Wasser sofort; die bei directer Destillation zuerst übergehenden Tropfen waren mit blauer Flamme brennbar und gaben eine sehr starke Jodoformreaction. Die wässerige Ausschüttelung dieses 1 % Weingeist enthaltenden Citronenöles begann bei etwa 90° zu sieden und gab eine sehr starke Jodoformreaction. Eine in sehr geringem Maasse auftretende Jodoformreaction ist nicht auf Weingeist zu beziehen, da bekanntlich ausser den Alkoholen, auch verschiedene Aldehyde, Ketone usw. dieselbe Reaction geben.

---

1) Heinr. Haensel, Bericht über 4. Vierteljahr 1899.
2) Chem. Ztg. 1900, S. 210. 3) Chem. and Drugg. 1900, 376.
4) Schimmel u. Co., Bericht 1900, Octob. 5) ebenda.

Wird Citronenöl oder Terpentinöl mit Wasser ausgeschüttelt und die wässerige Flüssigkeit unter Anwendung eines Dephlegmators destillirt, so werden unter 100° geringe Mengen Destillat erhalten, welche nicht brennbar sind, aber die Jodoformreaction geben.

Limetteöl. Bei der Verarbeitung des destillirten und des handgepressten Oeles werden zwei sehr verschiedene Producte gewonnen, wie sich aus dem specifischen Gewicht und der optischen Drehung der beiden terpenfreien Limetteöle nach den folgenden Aufzeichnungen ergiebt:

	Terpenfreies Destillirtes Limetteöl	Terpenfreies Handgepresstes Limetteöl
Specifisches Gewicht bei 15° C.	0,9165	0,8905
Polarisation 100 mm-Rohr	+1,1	—8,4

Das aus destillirtem Limetteöl gewonnene Präparat hat ein eigenthümliches, in der Verdünnung aber wohlschmeckendes Aroma, während das aus handgepresstem Oel gewonnene an Citronenöl erinnert[1]).

In dem *Oleum Aurantiorum dulcium* stellte E. Parry[2]) einen neuen Bestandtheil, den Methylester der o-Amidobenzoësäure, fest. Es ist dies ein schön fluorescirender, nach Orangeblüthen riechender Körper und ist identisch mit dem im Orangeblüthenöl gefundenen Körper.

Auch Schimmel u. Co.[3]) bestätigen das Vorkommen des Anthranilsäuremethylesters im süssen Orangenblüthen-Oel.

Ueber die Bildung des Citral- und Citronellal-Baryumsulfits; von H. Labbé[4]). F. Tiemann hatte die von Flatau u. Labbé veröffentlichte qualitative Trennungsmethode für Citronellal und Citral nachgeprüft und war dabei zu abweichenden Resultaten gelangt. Verf., der sich infolge dessen mit dem Gegenstand nochmals beschäftigt hat, constatirt, dass bei genügend reinen Bisulfitverbindungen die Fällung des Citronellalbaryumsulfits augenblicklich erfolgt und zwar in einer Menge, die stets 80 % übersteigt und 85 bis 86 % erreichen kann. Die Fällung des Citralbaryumsulfits übersteigt niemals 27 bis 28 % und erreicht in den ersten 5 Minuten kaum 17 bis 18 %. Bei den Oelen dagegen stimmen die Angaben von Tiemann und Labbé überein. Beim Lemongrassöl reducirt sich die Fällung des Citrals auf 8 bis 9 % (Labbé), bezw. 12 bis 13 % (Tiemann). Obendrein ist der entstehende Niederschlag kein reines Citralderivat, was man an dem regenerirten Aldehyd leicht nachweisen kann.

Ueber die natürliche Ringschliessung des Citronellals; von H. Labbé[5]). Reines rektificirtes Citronellal verändert sich selbst in völlig verschlossenen Flaschen sehr rasch. Ein unter 25 mm

1) Heinr. Haensel, Bericht über 1. Vierteljahr 1900.
2) Apoth. Ztg. 1900, 334.
3) Schimmel u. Co., Bericht 1900, April.
4) Bull. de la Soc. chim. de Paris (3) 21, 1026/27.
5) ebenda.

Druck bei 112,5 bis 114,5 siedendes Product, welches 2 Monate lang sich selbst überlassen war, hatte nach Ablauf dieser Zeit seinen charakteristischen Citronellalgeruch völlig verloren und roch deutlich pfefferminzartig. Nach der Entfernung des nicht veränderten Citronellals durch Behandlung mit Bisulfit wurde das Product unter normalem Druck rektificirt. Die zwischen 205 bis 208° übergehende Fraction, die Hauptmenge des Gesammtdestillats besass einen sehr intensiven, angenehm pfefferminzartigen Geruch. Sie ging durch Oxydation mittels Chromsäuregemisches bei einer 30° nicht übersteigenden Temperatur in ein bei 210° siedendes Keton von charakteristischem, poleiminzartigem Geruch über, welches durch Ueberführung in seine Semikarbazone als das Keton des Isopulegols identificirt wurde. Das Citronellal geht also beim Aufbewahren in das Isopulegol über, eine Umwandlung, die zuerst von Tiemann beobachtet wurde und nach dem das Isopulegol, ein cyklischer Alkohol, durch Ringschliessung der Citronellalkette entsteht und im käuflichen Citronellal enthalten ist. — In den frischen Citronellölen ist dagegen nach den Beobachtungen des Verf.'s das Isopulegol nicht enthalten. Man muss also annehmen, dass das in verschiedenen Kohlenwasserstoffen oder Terpenalkoholen gelöste Citronellal eine relativ grössere Beständigkeit besitzt, als das in reinem Zustande isolirte.

Bei Fortsetzung seiner Untersuchungen über das *ätherische Jasminblüthenöl* konnte A. Hesse[1]) constatiren, dass das durch Extraction von Jasminblüthen mit leicht flüchtigen Lösungsmitteln erhaltene Oel keinen Anthranilsäuremethylester und kein Indol enthält. Verf. schliesst hieraus, das der Gehalt des durch Enfleurage gewonnenen Oeles an Anthranilsäureester aus zugesetzten Orangeblüthen stammt und dass das in den Jasminpomaden ziemlich reichlich vorhandene Indol erst während der Enfleurage also nicht in der lebenden Blüthe entsteht. Zu der gleichen Ansicht gelangte auch H. Walbaum[2]).

Kaempheriaöl. Im ätherischen Oele von Kaempheria Galanga L. wurde der Aethylester der p-Methoxyzimmtsäure aufgefunden, was desshalb interessant ist, weil das natürliche Vorkommen dieser Verbindung bisher noch nicht beobachtet worden ist[3]).

Lavendelöl. Aus früheren Untersuchungen der Firma Schimmel u. Co. ist bekannt, dass im Lavendelöl Linalool und Ester desselben vorzugsweise das Acetat, ferner Geraniol enthalten sind. Aus den bisher noch nicht untersuchten hochsiedenden Antheilen, welche ein Sesquiterpen enthalten, haben Schimmel u. Co.[4]) neuerdings Cumarin dargestellt. Aus einem grösseren Posten getrockneter Lavendelblüthen, haben Schimmel u. Co. selbst das Oel abdestillirt; auch in diesem konnte Cumarin nachgewiesen werden. Die abdestillirten Lavendelblüthen geben an Aether kein Cumarin, sondern nur unter anderem o-Cumarsäure ab. Die im Jahre

1) Ber. d. D. chem. Ges. 1900, 1585. 2) ebenda 1903.
3) Schimmel u. Co., Bericht 1900, Octob. 4) ebenda.

1897 seitens der Firma Schimmel u. Co. aufgedeckte Verfälschung von Lavendelöl mit Bernsteinsäureäthylester ist von ihnen seitdem nicht wieder beobachtet worden. Neuerdings sind Schimmel u. Co. einer Verfäschung des Lavendelöles mit Harz (gegen 10%) auf die Spur gekommen. Solche Oele sind dickflüssiger als normale Oele, besitzen ein höheres specifisches Gewicht (0,915 bis 0,916 beobachtet) als normale (0,885 bis 0,895). Zur Aufdeckung dieser Verfälschung empfiehlt es sich, den Verdampfungsrückstand auf dem Wasserbade zu bestimmen, der bei normalem Lavendelöl 2 bis 4 Procent beträgt.

Entstehung der Terpenverbindungen in der Lavendel; von Eugène Charabot[1]). Im Verlauf seiner Untersuchungen über die fortschreitende Entwickelung des Bergamottöles hat Verf. constatirt, dass das Linalool vor seinem Essigester entsteht und sich dann unter dem Einfluss der freien Säure z. Th. in den Ester, z. Th. in Limonen und Dipenten umwandelt. In gleicher Weise hat Verfasser jetzt auch das Lavendelöl untersucht, das gleichfalls Linalol in freiem und esterificirtem Zustand enthält. Oel I wurde aus Pflanzen gewonnen, die kaum Knospen angesetzt hatten, Oel II stammte aus blühenden Pflanzen und Oel III aus solchen, deren Blüthen bereits zu vertrocknen begannen. Aus den Resultaten der Untersuchung geht hervor, dass die Menge des freien und Gesammtalkohols im Oel sich stetig verringert bis zu dem Augenblick, wo die Blüthen völlig entwickelt sind, während sich der Estergehalt gleichzeitig vermehrt. Sobald die Blüthe verwelkt, steigt der Alkoholgehalt, während der Estergehalt sinkt. Gerade so, wie beim Bergamottöl, steht auch hier die Esterificirung im Zusammenhang mit einer Verringerung der Gesammtmenge an Alkohol und freier Säure; ein Theil des Linalols wird also während der Entwickelung der Pflanze esterificirt, während ein anderer Theil dieses Terpenalkohols Wasser abspaltet. Man sieht daher in dieser Zeit nicht nur die Menge des freien, sondern auch des Gesammtalkohols kleiner werden, andererseits beobachtet man eine verhältnissmässig rasche Zunahme des Gesammtalkoholgehaltes, sobald die Esterificirung vollendet ist, welcher Zeitpunkt mit dem beginnenden Verwelken der Blüthe zusammenfällt.

Linaloëöl. Die alkoholischen Bestandtheile des Linaloëöles setzen sich etwa folgendermaassen zusammen (in Procenten): l-Linalool 90, d-Terpineol 6,5, Geraniol 3,5[2]).

Ueber das Lemonal des Oeles von Lippia citriodora; von Ph. Barbier[3]). Das Oel der Blätter von Lippia citriodora giebt bei der fractionirten Destillation im Vacuum in einer Ausbeute von ungefähr 65—70 % eine angenehm citronenähnlich riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 106—108° unter 10 mm Druck.

---

1) Compt. rend. 130, 257—259.
2) Schimmel u. Co., Bericht Octob. 1900.
3) Bull. de la Soc. chim. de Paris (3), 21, 635—638.

Diese Fraction besteht aus einem Aldehyd von der Formel $C_{10}H_{16}O$, der bei der Oxydation und bei der hydrolytischen Spaltung dieselben Producte, wie das Lemonal des Lemongrassöles liefert. Die Einwirkung von Hydroxylamin auf den Aldehyd lieferte als Hauptproduct ein unter 10 mm Druck bei 119—120° siedendes Oxim, während das mit diesem isomere Lemonaldoxim vom Siedepunkt 143—145° nur in sehr geringer Menge entstand. Lässt man nach dem Verfahren von Stiehl Natriumbisulfit auf den Aldehyd von Lippia citriodora einwirken, so tritt eine Umlagerung des Aldehyds in das isomere Lemonal des Lemongrassöles ein. Der aus der Bisulfitverbindung regenerirte Aldehyd lieferte bei der Behandlung mit Hydroxylamin ausschliesslich das bei 143 bis 145° siedende Oxim. Eine directe Ueberführung des bei 119 bis 120° siedenden Oxims in das Isomere vom Siedepunkt 143—145° gelingt durch Anlagerung und Wiederabspaltung von HCl. Der nicht umgelagerte Aldehyd aus der Lippia citriodora liefert bei der Sättigung seiner ätherischen Lösung mit Salzsäuregas kein festes Chlorhydrat, während das Lemonal aus dem Lemongrassöl bei der gleichen Behandlung sofort eine reichliche, weisse, perlmutterglänzende Fällung abscheidet. Gegenüber Essigsäureanhydrid zeigen diese beiden Oxime ebenfalls ein verschiedenes Verhalten. Das niedrig siedende Oxim löst sich in dem Essigsäureanhydrid ohne Wärmeentwickelung auf und liefert nach zweistündigem Kochen eine geringe Menge des unter 10 mm Druck bei 114—115° siedenden Lemonnitrils, das höher siedende Oxim dagegen reagirt unter den gleichen Bedingungen mit dem Essigsäureanhydrid augenblicklich unter bedeutender Wärmeentwickelung und liefert dabei das Nitril in ausgezeichneter Ausbeute. Weiter entsteht aus dem Aldehyd der Lippia citriodora vom Siedepunkt 106—108° vorwiegend ein Semicarbazon vom F.-P. 171°, während das Lemonal des Lemongrassöles oder das aus seiner Bisulfitverbindung regenerirte Lemonal der Lippia citriodora als Hauptproduct die bei 135° schmelzende Modification der Semicarbazone liefert. — Die Ergebnisse dieser Arbeit bilden zusammen mit den Untersuchungen von Bouveault[1]) einen Beweis für die Existenz zweier isomerer Lemonale. Die Natur der Isomerie dieser beiden Modificationen bleibt zweifelhaft, doch glaubt Verfasser auf Grund des völlig gleichartigen Verhaltens beider Lemonale gegenüber Natriumbisulfit zu der Annahme berechtigt zu sein, dass es sich hier um einen Fall von Stereoisomerie handelt.

Löffelkraut-Oel. Angeregt durch die Arbeiten von Gadamer[2]) über Löffelkraut-Oel haben Schimmel & Co.[3]) Destillationsversuche mit frischem, einjährigem, auf den Miltitzer Feldern gewachsenem Löffelkraut angestellt, die so befriedigend ausgefallen

1) Vergl. d. Ber. 1899, 375.
2) Arch. d. Pharm. 237, 1899, S. 92. Vgl. Bericht von Schimmel u. Co. 1899, April. 3) Schimmel u. Co., Bericht 1900, April.

sind, dass sie das Oel zu einem mässigen Preise in den Handel bringen konnten. Es hat sich herausgestellt, dass es am rationellsten ist, das Material im frischen Zustande ohne Zusatz von weissem Senf zu verarbeiten, doch ist für möglichst sorgfältige Zerkleinerung des Krautes Sorge zu tragen. Auf diese Weise wurde eine mittlere Oelausbeute von 0,04 % erzielt. Wurde Senfpulver zugesetzt, so wurde sogar noch eine Kleinigkeit weniger erhalten, nämlich nur 0,039 %. Ein Versuch mit trockenem Kraute gab folgendes Resultat: 138 kg frisches Kraut lieferte 13,7 kg trockenes, das, mit 6 kg gemahlenem Senfsamen zusammen destillirt, 24 g Oel gab. Es ist dies auf frisches Kraut berechnet 0,0173 %, und auf trockenes 0,175 %, also bedeutend weniger, als wenn frisches, gut zerkleinertes Kraut angewandt wurde. Das specifische Gewicht des Oeles schwankte von 0,933—0,950, das Drehungsvermögen α_D von + 52° 38′ bis + 54° 38′.

Melilotenöl. Die Fabrikation dieses ätherischen Oeles, das bisher noch nicht dargestellt wurde, hat Heinr. Haensel[1]) unter Verwendung von getrockneten vorjährigem blühenden Steinklee (Melilotus officinalis), zunächst versuchsweise unternommen. Ueber die hierbei erzielten Resultate giebt er die folgenden vorläufigen Mittheilungen: Die bei der Destillation des Steinklee mit gespannten Wasserdämpfen erzielte, auf dem Wasser schwimmende Substanz erwies sich zum Theil flüssig, zum Theil hatte sie eine krystallinische Beschaffenheit. Bei längerem Stehen schied das Destillationsproduct, ohne dass die Temperatur von Einfluss gewesen war, Krystalle ab, die zu ihrer Lösung einer sehr grossen Menge heissen Wassers bedurften. Diese Krystalle haben den Schmelzpunkt von 67° C. und wurden als Cumarin charakterisirt. Das nach der völligen Entfernung des Cumarins übrig bleibende ätherische Oel hat das ausgezeichnete und intensive Aroma des Steinklee ist von dunkelbrauner Farbe, schwachsaurer Reaction und gesteht bei 9° C. zu einer Masse von Salbenconsistenz, ohne auch bei weiterer Temperaturerniedrigung Krystalle abzuscheiden. Die Ausbeute an Melilotenöl betrug 0,0133 %, an Cumarin 0,095 % der angewandten Menge des Steinkleee.

Nach Untersuchungen, welche Jancard und Satie[2]) über *Neroli- und Petitgrain-Oel* veröffentlichten, wird der Ertrag bei fortgeschrittener Erntezeit grösser und ausserdem durch schönes Wetter sehr günstig beeinflusst. So wurden bei günstiger Witterung am Ende der Ernteperiode 1,18 g pro Kilo Orangenblüthen erhalten, während der niedrigste Ertrag bei Regenwetter 0,88 war. Der Durchschnittsertrag stellte sich auf 0,963; das spec. Gew. war 0,8758, die Rotation + 4° 081′, der Gehalt an Estern (Linalylacetat) 15,9 %. In vier Proben von Bigarade Petitgrain schwankte das spec. Gew. von 0,8866 bis 0,8946, die Rotation zwischen — 5° 19′ bis 2° 49′, der Estergehalt von 47,14

1) Heinr. Haensel, Julibericht 1900.
2) Bull. de la Soc. chim. de Paris 23, 605.

bis 67,81 %. Eine Probe von Citronen Petit grain hatte das spec. Gew. 0,8768, eine Rotation von + 13° 20′ und einen Estergehalt von 12,25 %, eine solche von Mandarinen Petit grain das gleiche spec. Gew. bei einer Rotation von + 6° 14′ und 45,06 % Estern. Nach den Versuchen der Verfasser kann es als ausgemacht gelten, dass ein Theil der Ester im Neroli-Oel während der Destillation zerstört wird. Vermittelst des Macerationsprocesses mit Vaselinöl und Extraction mit Alkohol wird ein von destillirtem Neroli-Oel im Geruche ganz verschiedenes Oel erhalten, welches ein spec. Gew. von 0,922 hat und 23,76 % Ester enthält. Uebrigens entwickeln auch frische Orangenblüthen, wenn sie einfach mit Wasser macerirt werden, deutlicher und bis zu einem gewissen Grade zunehmende Säure.

Fichter und Katz[1]) untersuchten das *ätherische Oel der Pappelknospen.* Zur Reinigung wurde das von Schimmel & Co. dargestellte Präparat bei 12—14 mm Druck destillirt. Es theilte sich hierbei in 1. einem kleinen Vorlauf, in welchem sich der angenehme Duft des Oeles zu concentriren scheint, 2. die Hauptfraction, das Pappelölterpen, das von 132—137° bei 13 mm und von 263—269° unter gewöhnlichem Druck überging; dieses Oel hatte 0,892 spec. Gewicht bei 22°; 3. höher siedende Antheile, die in der Vorlage butterartig erstarrten. Das Pappelölterpen ist ein Sesquiterpen und zwar ein Gemisch aus Humulen und einem andern Sesquiterpen. Die höher siedenden Antheile enthalten ein Gemenge homologer Paraffine.

Pfefferminzöl aus frischem und getrocknetem Kraut. Eine Vergleichung des Resultats zweier Probedestillationen mit frischem und getrocknetem Pfefferminzkraut hat nach Heinr. Haensel[2]) folgende Zahlen geliefert:

	Frische Blätter	Getrocknete Blätter
Specifisches Gewicht bei 15° C.	0,8948	0,9028
Polarisation 100 mm Rohr, 20° C. . . .	— 26,26	— 29,30
Refractometerzahl, 20° C.	66,1	61,4
Brechungsindex, 20° C.	1,4698	1,4668

Die Reinigung von Menthol. Rohes oder verunreinigtes Menthol kann man nach A. W. Gerrard[3]) entweder durch Destillation bezw. Sublimation oder durch Umkrystallisiren reinigen. Das erstere Verfahren gab keine den Verfasser befriedigenden Resultate; auch Umkrystallisiren aus Benzol, Petroläther, Schwefelkohlenstoff oder Aceton erwies sich nicht als empfehlenswerth,

1) Ber. d. D. chem. Ges. 1899, 32. 3183.
2) Heinr. Haensel, Bericht über das 3. Vierteljahr 1900.
3) Pharm. Journ. 65, 163.

weil der Geruch des Lösungsmittels dem auskrystallisirten Menthol hartnäckig anhaftete. Dagegen wurde die Anwendung von Aether als sehr vortheilhaft erkannt; das Menthol wurde in der halben Gewichtsmenge Aether gelöst, die Lösung filtrirt und das auskrystallisirte Menthol zur weiteren Reinigung noch einmal mit der halben Menge Aether umkrystallisirt.

Aus dem im *Petersilienöl* neben Apiin und Apiol enthaltenen, zwischen 277 und 285° siedenden öligen Bestandtheil hatte Mourgues bereits früher durch fractionirte Destillation unter 40 mm Druck einen von ihm Cariol genannten Bestandtheil abgeschieden, dem er die Formel $C_{14}H_{18}O_4$ zuschrieb. Jetzt haben Bignami und Testoni[1]) das erwähnte Oel eingehender untersucht und gefunden, dass dasselbe zu 50 % aus einem Körper besteht, dem sie die Zusammensetzung $C_6H_2(OCH_3)(O_2CH_2)C_3H_5$ zuschrieben.

Eine charakteristische Reaction für Apiol wurde von A. Jorissen[2]) aufgefunden. Zu einer verdünnten alkoholischen Apiollösung fügt man Chlorwasser bis zur Trübung der Flüssigkeit und dann einige Tropfen Ammoniakflüssigkeit hinzu, wodurch die Mischung eine prächtige rothe Färbung annimmt, die bald verschwindet. Sie ist sehr schön und intensiv beim reinen Apiol, viel schwächer aber bei verfälschten Producten.

Rauten-Oel. Das Oxim des Methylnonylketons aus Rauten-Oel ist von H. Carette[3]) dargestellt worden. Zur Isolirung aus dem Oele wurde das Keton in seine in Alkohol lösliche und daraus durch Krystallisation leicht zu reinigende Ammoniumbisulfitverbindung übergeführt, die sich beim Kochen mit Wasser zersetzt und reines Methylnonylketon abscheidet. Das so dargestellte Methylnonylketon siedet unter 766 mm Druck bei 226° (korrigirt 230,65°) und im Vacuum unter 24 mm Druck bei 121 bis 122° (korrigirt 122—123°). Durch Einwirkung gleicher Moleküle Hydroxylaminchlorhydrat und Methylnonylketon bei Gegenwart von Kalihydrat entsteht das Oxim, das sich beim Schütteln des Gemisches als butterartige Masse ausscheidet. Setzt man gleich beim Beginn der Reaction Alkohol zu, so erhält man eine klare Flüssigkeit, aus der nach einiger Zeit das Product in schönen Krystallen herauskommt. Methylnonylketoxim krystallisirt aus verdünntem Alkohol in bis zu 6 cm langen Prismen, die bei 46° schmelzen. Elementaranalyse und Stickstoffbestimmung gaben auf die Formel $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_9H_{18}}>C=N-OH$ nicht besonders gut stimmende (Kohlenstoff 1,15 % zu wenig, Wasserstoff 0,82 % zu viel) Zahlen[4]).

Rosenöl. Schon vor einigen Jahren wurde in der Fabrik von Schimmel & Co.[5]) beobachtet, dass bei der Gewinnung von

1) Gazz. chim. ital.; durch Chem.-Ztg. 1900, Repert. 198.
2) Journ. de Pharm. de Liège 1900, Octob.
3) Journ. de Pharm. et Chim. VI, 10, 1899, 255.
4) Schimmel & Co. Bericht April 1900. 5) ebenda October.

Rosenöl in dem ausdestillirten Rosenbrei ein nach Rosen riechender Bestandtheil zurückblieb, der durch Extrahiren mit Aether erhalten werden konnte und ein schweres aromatisches Oel darstellte. Dasselbe Oel liess sich auch beim Ausziehen getrockneter Rosenblätter mit Aether gewinnen und die nähere Untersuchung ergab, dass es zum grössten Theil aus normalem Phenyläthylalkohol bestand. Eine Untersuchung des von Schimmel & Co. selbst hergestellten deutschen Rosenöles, wobei 11 kg Rosenöl verarbeitet wurden, ergab, dass in demselben ausser Geraniol als Hauptbestandtheil noch folgende Bestandtheile nachgewiesen werden konnten: 1. Normaler Nonylaldehyd, 2. Citral, 3. l-Linalool, 4. Normaler Phenyläthylalkohol, 5. l-Citronellol. Damit ist die Zusammensetzung des deutschen Rosenöles noch immer nicht vollkommen erschlossen; so wurde z. B. noch ein um 100° bei 12 mm siedende Fraction erhalten, die einen fenchonähnlichen Geruch besitzt, indessen nicht mit Hydroxylamin reagirt. Auch die Gegenwart von Homologen des Nonylaldehyds, ferner von Oxydations-Producten des Phenyläthylalkohols, nämlich des Phenylacetaldehyds und der Phenylessigsäure, ist wahrscheinlich.

Das Vorkommen von *Phenyläthylalkohol im deutschen Rosenöl* und ganz besonders im Rosenwasser ist auch von H. von Soden und W. Rojahn [1]) nachgewiesen worden.

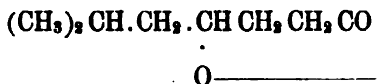
Künstliches Rosenöl „Schimmel & Co.“ Das auf Grund der sich immer mehr vervollkommnenden Untersuchung des Rosenöles hergestellte künstliche Rosenöl wird stearoptenfrei und stearoptenhaltig geliefert. Das in letzterem enthaltene Stearopten ist solches aus deutschen und türkischen Rosenölen, welches sich im Laufe der Jahre in grossen Mengen angesammelt hat.

Spanisches Rosmarin-Oel besitzt nach Schimmel & Co. folgende Eigenschaften: Spec. Gewicht 0,932, Drehungswinkel + 17° 37′ bei 20°. Die bei der fractionirten Destillation zuerst aufgefangenen 10 % drehen + 4° 44′ bei 20°. Das Oel löst sich schon in 2 Vol. 80 %igen Alkohols klar auf. Demnach hat das spanische Rosmarin-Oel nicht nur ein höheres specifisches Gewicht, sondern auch ein grösseres Drehungsvermögen als französisches und dalmatiner. Die von Sch. & Co. bei diesen beiden Handelssorten gemachte Beobachtung, dass die ersten 10 % des Destillates das polarisirte Licht nach rechts drehen, trifft auch für das spanische Oel zu. Im Geruch nähert es sich mehr dem französischen Oel als dem dalmatiner [2]).

Zur Chemie des Sadebaumöles lieferte Fromm [3]) einen Beitreg. Das Oel (von Schimmel & Co.) wurde mit Alkohol und Kalilauge 20 Minuten erhitzt und so verseift, und das Product mit Wasserdampf destillirt. Im Rückstande bleiben die Kalisalze der Säuren und etwas braunes Harz. In das Destillat gehen ausser dem

1) Ber. d. D. chem. Ges. 1900, 1720.
2) Schimmel u. Co. Bericht 1900, April.
3) Chem.-Ztg. 1900, Rep. 159.

Alkohol das Terpen, welches noch nicht identificirt werden konnte und von dem das Oel ungefähr 25 % enthält, Sabinol und Cadinen über und schwimmen als hellgrünes Oel auf dem Destillationswasser. Das Sabinol geht bei der Oxydation mit Permanganat in α-Tanacetogendicarbonsäure über, welche beim Erhitzen auf 200° C. neben einer ungesättigten einbasischen Säure $C_8H_{14}O_2$, γ-δ-Isoctensäure (ε-Methyl-γ-hexan-α-carbonsäure) noch ein Lacton von derselben Zusammensetzung, das Isoctolacton



liefert. Das Lacton geht durch Erwärmen mit Kalilauge in die entsprechende Oxysäure, die δ-Oxy-β-methylhexan-ξ-carbonsäure über, die mit Permanganat β-Oxyisovaleriansäure liefert. Durch Wasser entziehende Mittel (10 %ige alkoholische Salzsäure) wird Sabinol in einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$, in p-Cymol vom Siedepunct 175° C. übergeführt. In den Säuren des Sadebaumöles konnten neben viel Essigsäure zwei höher siedende Säuren nachgewiesen werden, eine flüssige, bei 255° C. siedende zweibasische Säure von der Formel $C_{20}H_{26}O_6$ mit schön krystallisirendem Magnesiumsalze, und eine bei 260° C. siedende, feste Säure vom Schmelzpunct 181° C., welche aus Wasser oder Alkohol umkrystallisirt werden kann. Sie scheint dreibasisch zu sein und die Formel $C_{14}H_{16}O_8$ zu haben.

H. v. Soden[1]) hat seine *Untersuchungen des ostindischen Sandelholzöles* weiter fortgeführt und übersichtlich zusammengefasst. Er giebt nunmehr Vorschriften zur Reindarstellung der bis jetzt bekannten Bestandtheile des Sandelöles, des Santalols (α- und β-Santalol), des Santalens und der Teresantalsäure. Eine zweite Arbeit von F. Müller[2]) beschäftigte sich mit den bei der Destillation des Oeles sich ergebenden Vorläufen. Durch wiederholtes Fractioniren und Destilliren über metallischem Natrium ist es dem Verf. gelungen, einen bei 139—140° siedenden Antheil mit einem spec. Gew. von 0,871 zu isoliren, der die Zusammensetzung C_9H_{14} zeigte. Dieser Kohlenwasserstoff, den Verf. als Santen bezeichnet, ähnelt in Bezug auf Geruch und sein Salzsäureadditionsproduct sehr dem Pinen. Aus den höher siedenden Theilen des Vorlaufes hat Verf. einen zweiten neuen Körper erhalten, der ein Keton von der Formel $C_{11}H_{16}O$ darstellt. Dieser vom Verf. Santalon genannte Körper siedet bei 214—215° und zeigt ein spec. Gew. von 0,9906. Es ist isomer, aber nicht identisch mit dem aus dem Jasminblüthenöl isolirten Jasmon.

Guerbet[3]), der das *ostindische Sandelholzöl* ebenfalls untersucht hat, bestätigt die Angaben v. Soden's und Müller's[4]). Er isolirte zwei Sesquiterpene von der Formel $C_{15}H_{24}$, die er

1) Archiv d. Pharm. 1900, 353. 2) ebenda 366.
3) Journ. de Chim. et Pharm. 1900, 5. 4) dies. Ber. 1899, 394.

α-Santalen und β-Santalen nennt. Ersteres siedet bei 252 bis 252,5°, dreht nach links (αD = — 13° 98) und hat bei 0° das spec. Gew. 0,9134. Das β-Santalen siedet bei 261—262°, spec. Gew. bei 0° = 0,9139; αD = — 28° 55. Ferner fand Guerbet, wie dies v. Soden und Müller vorausgesagt hatten, ein Alkoholgemisch, welches in chemischer Beziehung den vorhergenannten Kohlenwasserstoffen wahrscheinlich entspricht und vom Verf. als α- und β-Santalol bezeichnet wird. Genauere Angaben hierüber fehlen noch. Drittens wurde ein Aldehyd von der Formel $C_{15}H_{24}O$, das Santalal, isolirt mit dem Siedepunkt 180° bei 40 mm Druck. Als vierter Bestandtheil des ostindischen Sandelholzöles ist eine Säure von der Formel $C_{15}H_{24}O_2$ zu nennen, Santalsäure, die bei 210—212° siedet (20 mm Druck) und sich als schwache Säure erwiesen hat. Eine zweite Säure aus dem Oel von der Formel $C_{10}H_{14}O_2$ nennt Guerbet Teresantalsäure. Dieselbe schmilzt bei 157° und siedet bei 183° (20 mm Druck). Schliesslich erwähnt Verf. noch die riechenden Stoffe in den flüchtigsten Bestandtheilen des Oeles, deren Isolirung ihm bisher nicht gelungen ist. Die procentische Zusammensetzung des ostindischen Sandelholzöles glaubt Verf. annähernd so angeben zu dürfen: α- und β-Santalen 6 %, α- und β-Santalol 80 %, Santalal 3 %, Säuren in Form ihrer Ester (Ameisen-, Essig-, Santal und Teresantalsäure) 3 %, starkriechende, bei 130—220° siedende Bestandtheile 0,3 %, bei etwa 320° und höher siedende, nicht näher bekannte Bestandtheile 7,7 %.

Die Bestandtheile des westindischen Sandelholzöles (von Amyris balsamifera, Rutaceae), von denen bisher nur wenig bekannt war, versuchte H. v. Soden[1]) näher zu bestimmen. Es gelang ihm auch, durch Verseifen des Oeles mit alkoholischem Kali und nachfolgende sorgfältige fractionirte Destillation des verseiften und gewaschenen Productes im Vacuum (bei ca. 12 mm Druck) einen neuen, vom Santalol durchaus verschiedenen Sesquiterpenalkohol, $C_{15}H_{25}OH$, in reichlicher Menge zu isoliren, den Verf. Amyrol nennt. Es ist nicht ausgeschlossen, dass dieses Amyrol ebenso wie das Santalol aus 2 einander sehr ähnlichen Sesquiterpenalkoholen besteht. Genaues konnte Verf. hierüber noch nicht feststellen. Ausser dem Amyrol als Hauptbestandtheil und geringen Mengen von starkriechenden noch unbekannten Substanzen enthält das westindische Sandelholzöl in grösserer Menge Sesquiterpene.

Einer zur selben Zeit von E. Deussen[2]) bekannt gegebenen Arbeit über die chemische Zusammensetzung des *westindischen Sandelholzöles* ist ferner zu entnehmen, dass dasselbe auch Cadinen enthält, wenigstens wurden die aus dem Oele gewonnenen Halogenwasserstoffproducte mit denen des Cadinens identisch gefunden.

Weitere Untersuchungen *des westindischen Sandelholzöles* hat

1) Pharm. Ztg. 1900, No. 24.
2) Arch. d. Pharmacie 1900, 3.

H. v. Soden[1]) in Gemeinschaft mit W. Rojahn unternommen. Es bestätigte sich, dass das von H. v. Soden isolirte Amyrol aus mehreren Sesquiterpenalkoholen (wahrscheinlich zwei) zusammengesetzt ist. Aus den alkoholischen Verseifungslaugen konnten die Verff. einen neuen Körper isoliren, den sie Amyrolin nennen. Es scheint ein der aromatischen Reihe angehörender lactonartiger Körper zu sein. Nähere Mittheilungen über diese interessanten Befunde enthält die Originalarbeit.

Gewinnung des Santalols. Das ostindische Sandelholzöl besteht bekanntlich zu etwa 90 % aus alkoholischen Verbindungen, welche wahrscheinlich der Gruppe der Sesquiterpenalkohole, $C_{15}H_{25}OH$, angehören und Santalol genannt worden sind. Ausserdem sind darin noch enthalten Ester, Sesquiterpene, Aldehyde und andere stark aromatisch riechende Bestandtheile. Durch einfache Fractionirung des rohen Sandelholzöles lässt sich das Santalol nicht in reinem Zustande gewinnen; dies gelingt aber nach vorliegender Erfindung, wenn man das Oel vor der Destillation verseift und das verseifte Oel der fractionirten Destillation im Vacuum unterwirft. Das so gewonnene Santalol, welches 75 - 80 % der Gesammtmenge des angewendeten Sandelholzöles ausmacht, ist ein farbloses, dickflüssiges Oel und löst sich völlig klar in 3 Theilen 70 %igen Alkohols bei 20°. Sein specifisches Gewicht ist 0,979 bis 0,980 bei 15°, Siedepunkt 303—306° C. D. R.-P. 110485. Heine & Co., Leipzig[2]).

Schlangenwurzelöl von Asarum canadense L. wird in Amerika längst als Zusatz zu kräftigen Parfüms verwendet und in neuerer Zeit als Zusatz zu Extraits und Eau de Cologne auch hier zu Lande verlangt. Da indessen der europäische Geschmack sehr verschieden von dem amerikanischen ist, so rathen Schimmel & Co., mit der Anwendung vorsichtig zu sein[3]).

Senföl liefernde Pflanzen. Dass in den Samen und Blättern von Tropaeolum majus, sowie in Lepidium sativum, ferner in den Wurzeln von Sisymbrium Alliaria und Isatis tinctoria, in den Blättern von Cardamine pratensis, den Samen des schwarzen Rettigs und der Radischen, ausserdem in verschiedenen Brassia-Arten Glykoside enthalten sind, welche unter dem Einfluss gleichzeitig vorhandener Fermente Senföle liefern, hat H. Ter Meulen[4]) gezeigt, indem er zum Nachweis der Senföle die Eigenschaft derselben, die Entwicklung von Mykoderma im Biere zu hindern, benutzte. Um die Wirkung des Oeles bei Tropaeolum majus, welches sich als Benzylsenföl erwies, ersichtlich zu machen, genügte schon ein Blatt. Wird letzteres in kochendes Wasser gebracht, so ist weder das Blatt, noch das Wasser aktiv; giebt man jedoch zu dem erhaltenen wässerigen Auszuge etwas Myrosin, so wird die Mykodermaentwicklung im geimpften Biere verhindert.

1) Pharm.-Ztg. 1900, No. 91. 2) Ztschr. f. angew. Chem. 1900, 374.
3) Schimmel u. Co. Bericht 1900, Octob.
4) Chem.-Ztg. 1900, No. 23, Repert.

Denselben Effect beobachtet man, wenn zu dem in der Hitze hergestellten wässerigen Auszuge von Tropaeolum majus das in der Pflanze enthaltene Enzym zugesetzt wird, welches sich durch Extraction mit Wasser und Fällen mit Alkohol erhalten lässt. Mittelst desselben kann auch myronsaures Kalium, sowie Sinalbin zerlegt werden. Es sind daher die im schwarzen Senf und in Tropaeolum majus enthaltenen Fermente wahrscheinlich identisch, denn andere Enzyme, wie Emulsion und Diastase, haben keine spaltende Wirkung auf das Glykosid von Tropaeolum majus.

Terpentinölersatz. Infolge der stetigen Preissteigerung des Terpentinöls, welches zur Zeit so hoch im Preise steht, wie nie zuvor, hat man versucht das Terpentinöl durch andere Stoffe zu ersetzen, aber keins der vorgeschlagenen Mittel kann das Terpentinöl an Güte erreichen, im Gegentheil, eine Vermischung mit ihnen dient nur zur Verschlechterung, sodass diese Ersatzmittel im Grunde nichts anderes als Verfälschungsmittel sind. Das französische Terpentinöl, aus dem Terpentin der Lerchentanne gewonnen, unterscheidet sich von dem deutschen Terpentinöl, „Kienöl" genannt, aus der Pinus sylvestris gewonnen, durch seinen angenehmen Geruch. Das Kienöl allein ist zur Verarbeitung für Lackirungen in geschlossenen Räumen so gut wie ausgeschlossen. Eine Vermischung der beiden Oelsorten kommt jedoch häufig vor, indem man dem Kienöl den unangenehmen Geruch durch Behandeln mit Alkalien zu nehmen versucht. Allerdings verschwindet derselbe auf kurze Zeit, tritt dann aber um so intensiver wieder hervor. Zur Unterscheidung und Erkennung des französischen von dem deutschen Oel polarisirt man zweckmässig. Das Pinen des französischen Terpentinöls vermag das einfallende Licht im Polarisationsapparat nach links zu drehen, während das amerikanische und deutsche dasselbe nach rechts drehen. Als Ersatzmittel hat man sodann das leichtflüchtige Kampheröl, welches im Preis sehr niedrig steht, zu benutzen versucht, aber wegen seines intensiven Geruchs, welchen man bis jetzt nicht völlig entfernen kann, hat sich dasselbe in der Technik nicht einführen können. Als Ersatzmittel werden ferner Benzin und Petroleumfractionen empfohlen, die unter dem Namen Patent-Turpentine, Turpenteen, Turpentine, Patent-Terpentinöl in den Handel gebracht werden. Dieselben kommen aber dem Terpentinöl in keiner Weise auch nur annähernd gleich, da sie einerseits als Lackzusätze viel zu schnell durch ihre rasche Verdunstung eintrocknen, ganz besonders aber nicht im Stande sind, Sauerstoff aufzunehmen, den das Terpentinöl in ganz erheblichen Mengen zu absorbiren vermag. 1 cc Terpentinöl vermag bei 100° 100 cc Sauerstoff zu absorbiren. Durch die Aufnahme des Sauerstoffs wird dasselbe dickflüssig und nimmt an specifischem Gewicht zu. Den aufgenommenen Sauerstoff vermag es dann leicht an solche Stoffe abzugeben, welche zu einer Oxydation geneigt sind. Diese Eigenschaft ist für das Trocknen der Lacke von grosser Bedeutung. Wird ein mit Terpentinöl hergestellter Lack aufgestrichen, so wird

ein Theil des letzteren schnell verdunsten, ein Theil aber von dem Lack fest eingeschlossen bleiben, der Sauerstoff dagegen wird auf die im Lacke befindlichen Stoffe wie Leinöl übertragen, wodurch der Lackanstrich leicht eintrocknet. Man sieht hieraus, dass es schwierig ist, ein wirklich gutes Ersatzmittel für Terpentinöl zu finden[1]).

Darstellung von Terpinhydrat vermittelst Wasserstoffperoxydlösung. Keutmann[2]) empfiehlt, bei der bekannten Darstellungsmethode des Terpinhydrats statt des Alkohols Wasserstoffperoxyd zu verwenden, da die Krystallbildung in schöner Form schon nach wenigen Stunden eintritt. Man hätte demnach 8 Th. Terpentinöl, 2 Th. Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,353 und 1 Th. der im Handel gebräuchlichen wässerigen Wasserstoffperoxydlösung zu mischen. Da die zur Herstellung des Terpinhydrats nothwendigen Chemikalien sehr wenig kosten, so ist die Selbstherstellung des Terpinhydrats sehr lohnend.

Tolubalsamöl besitzt einen sehr angenehmen Blumengeruch, stellt sich indess sehr hoch im Preise. Das von H. Haensel[3]) versuchsweise gewonnene Präparat hat bei 15° C. das specifische Gewicht von 1,0271, Polarisation im 100 mm-Rohr bei 20° C. — 1,95[3]).

Später hat Haensel[4]) bei der Darstellung des Tolubalsamöls die Bemerkung gemacht, dass man verschiedene Producte erhält, je nachdem man Tolubalsam destillirt, wie er von über See zur Einfuhr gelangt oder gereinigten, der den Anforderungen des deutschen Arzneibuchs entspricht. Die Differenzen beim physikalischen und optischen Verhalten sind so gross, dass in der Zusammensetzung beider Tolubalsamöle wesentliche Verschiedenheiten vorhanden sein müssen:

Tolubalsamöl aus:	Spec. Gew. bei 15° C.	Polarisation 100 mm-Rohr, 20° C.	Brechungsindex 20° C.
gereinigtem Balsam .	1,0119	— 3,60	1,5294
Ph. Germ. III aus ungereinigtem Balsam	0,8305	± 0	1,5101.

Hierzu ist noch zu bemerken, dass das Tolubalsamöl aus gereinigtem Balsam eine braune, das andere eine gelbe Farbe besitzt.

Verbenaöl, welches bisher noch wenig bearbeitet wurde, studirte M. Kertschbaum[5]) an zwei verschiedenen Sorten. Das aus Grasse stammende, dem Lemongrasöl ähnlich riechende Verbenaöl hatte nach dem Uebertreiben mit Wasserdampf bei 17° 0,903 spec. Gewicht. Es enthielt 26 % Citral und 74 % Terpene und Alkohole; das Citral ist ein Gemisch der beiden raumisomeren Citral a und Citral b. — Das aus spanischen Pflanzen destillirte

1) Pharm. Centralh. 1900, 487. 2) Pharm. Ztg. 1900, 296.
3) Heinr. Haensel, Bericht über das 4. Vierteljahr 1899.
4) Heinr. Haensel, Bericht über das 1. Vierteljahr 1900.
5) Ber. d. D. chem. Ges. 1900, S. 885.

Oel hatte bei 17° 0,926 spec. Gewicht und war rechtsdrehend, während ersteres Linksdrehung zeigte. Es enthielt 13 % Citral, etwa 1 % Verbenon und 86 % Alkohole und Terpene, deren Natur noch nicht aufgeklärt wurde. Das Verbenon ist ein neues Verbon, ein farbloses Oel von eigenthümlichem, besonders beim Erwärmen hervortretendem, kampfer- und pfefferminzähnlichem Geruche. Es ist in Wasser unlöslich, jedoch in allen Verhältnissen mischbar mit den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Die Frage, ob Verbenon die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O$ oder $C_{10}H_{14}O$ hat, konnte noch nicht mit Sicherheit entschieden werden.

Vetiver-Oel. Die bei der Destillation des Kümmel- und Nelken-Oeles in den Cohobationswässern auftretenden Bestandtheile Methylalkohol und Furfurol haben Schimmel & Co.[1]) auch in den Destillationswässern des Vetiver-Oeles nachweisen können. Das neben beiden vorkommende Diacetyl findet sich hier gleichfalls und, wie es scheint, in etwas grösserer Menge, als im Kümmel- und Nelken-Oel-Vorlauf.

Wartara-Oel. Aus Bombay erhielten Schimmel & Co.[2]) eine stark aromatisch riechende Droge, die als „Wartara Seeds" bezeichnet war. Ihre grosse Aehnlichkeit mit den früher von destillirten Früchten von *Xanthoxylum piperitum* D. C., Familie der Rutaceae, machte ihre Abstammung von dieser Gattung wahrscheinlich. Die Beschreibung, die in der „Pharmacographia Indica" von Dymock, Warden und Hooper, Bd. 1, Seite 257, für die Früchte von *Xanthoxylum alatum* Roxb. und *X. acanthopodium* D. C. gegeben wird, stimmt so gut auf diese Droge, dass kaum ein Zweifel an der Identität aufkommen kann. Schimmel & Co. erhielten bei der Destillation der Wartara-Früchte annähernd 2 % eines deutlich nach Coriander riechenden Oeles vom specifischen Gewicht 0,8714; der Drehungswinkel α_D betrug + 6° 31′, die Verseifungszahl 27,1. Es löste sich in 1 Volumen 80 %igen Alkohols klar auf. Bei der Destillation im Vacuum wurden unter 14 mm Druck folgende Fractionen erhalten:

Fraction	Siedetemperatur	Specifisches Gewicht bei 22°	α_D bei 18,5°	Menge des Destillats in cc
1	65 bis 70°	0,841	+ 0° 26′	45
2	70 „ 80°	0,846	+ 4° 17′	9
3	80 „ 90°	0,856	+ 11° 38′	34
4	90°	0,865	+ 13° 43′	19
5	90 bis 100°	0,865	+ 12° 39′	27
6	100 „ 130°	0,939	— 6° 2′	7

1) Schimmel & Co. Bericht 1900, April.
2) ebenda.

Fraction 1 siedete bei Atmosphärendruck von 175 bis 176° und gab mit Brom in guter Ausbeute ein bei 125° schmelzendes Tetrabromid; sie bestand also aus fast reinem Dipenten. Die Fractionen 3 bis 5 wurden vereinigt nochmals durchfractionirt, wodurch eine Flüssigkeit von den Eigenschaften des d-Linalools erhalten wurde. Ihr specifisches Gewicht betrug 0,868, der Drehungswinkel + 14° 20, der Siedepunct 78° bei 14 mm Druck. Die Identität des Körpers mit Linalool wurde durch seine Umwandlung in Citral und in l-Terpineol bewiesen. Das bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch erhaltene Citral gab die charakteristische Naphtocinchoninsäure vom Schmelzpunct 197 bis 200°. Beim Behandeln mit Ameisensäure entstand l-Terpineol vom Schmelzpunkt 35°. Eine alkoholische Lösung, die 3,6 % dieses Terpineols enthielt, hatte das specifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -10° 14'$ bei 18°. Mit Carbanil wurde leicht das bei 112 bis 113° schmelzende Terpinylphenylurethan erhalten. Das bisher einzig und allein im Coriander-Oel aufgefundene d-Linalool ist somit auch ein Bestandtheil des Wartara-Oeles.

Französisches und deutsches Wermuthöl. Nicht uninteressant sind die Bestimmungen, welche mit Wermuthöl französischer Provenienz („Essence d'absynthe cultivée") und mit einem von H. Haensel selbst destillirtem Wermuthöl aus ungarischem getrockneten Blüthenwermuth vorgenommen worden sind. Der Unterschied im specifischen Gewicht ist ganz auffallend. Während das französische Wermuthöl bei 15° C. 0,9448 zeigt, besitzt das Destillat aus ungarischem Wermuth nur ein solches 0,8990 bei 15° C. Die sich hieraus ergebende beträchtliche Differenz ist darin zu suchen, dass das französische Wermuthöl aus frischem Wermuth destillirt worden ist, und sich in solchem Oel eine ziemlich grosse Menge Harz aufgelöst befindet. Bei einer Verdünnung mit Alkohol im Verhältniss von 1:100, unter Anwendung eines Rohres von 50 mm und bei einer Temperatur von 20° C., zeigte die Lösung des französischen Wermuthöles bei der Polarisation die Zahl + 0,6, das aus ungarischem Wermuth destillirte + 0,8. Die aus diesem letzteren erzielte Ausbeute an ätherischem Oel bezifferte sich auf rund 0,2 %.

Das *terpenfreie Wermuthöl* ist von dunkelgrüner, die entfernten Terpene sind von blauer Farbe [1]).

	Terpenfreies Wermuthöl	Terpene aus Wermuthöl
Specifisches Gewicht bei 15° C.	0,9236	0,8432
Polarisation, 100 mm-Rohr bei 20° C. .	+ 26,3	+ 19,6
Brechungsindex bei 20° C.	1,4644	1,4733

1) Heinr. Haensel, Bericht über das 1. Vierteljahr 1900.

Ueber Cedernöl; von Trabut[1]). In früheren Zeiten wurden Cedernharz und Cedernholz als Heilmittel angewandt. Nach Lémery wirkt das Harz günstig auf die Verdauungswerkzeuge, „es hat erweichende, abführende, heilende und kräftigende Wirkung. Das Holz wirkt im Decoct, oder als Pulver genommen schweisstreibend; es enthält viel flüchtiges Oel und Salz". In neuerer Zeit sind diese Heilmittel in Vergessenheit gerathen, wenn auch die Anwohner des Atlas noch heute das Harz gegen Krankheiten der Athmungsorgane anwenden. Der Verfasser hat schon im Jahre 1880 die nähere Untersuchung des wirksamen Princips der Ceder angeregt, doch wurde erst im Jahre 1898 eine grössere Menge des ätherischen Oeles durch Manquat dargestellt. Aus 10 kg Cedernholzspänen wurden ungefähr 300 g eines wohlriechenden, gefärbten Oeles gewonnen, das sehr viel Aehnlichkeit mit Sandelholzöl zeigte. Bei weiteren, sorgfältiger ausgeführten Destillationsversuchen wurden aus Cedernholz, welches von Teniet-el-Haad (Atlas) stammte, 5 % Oel gewonnen, und es wurde eine Menge von 12 Litern dargestellt. Gémy hat das Oel auf seinen therapeutischen Werth geprüft und spricht sich sehr günstig über die Wirkung desselben bei Gonorrhoe aus: er zieht das Cedernöl dem Sandelholzöl vor, da ersteres nie Schmerzen in der Lendengegend hervorruft, die bei der Darreichung von Sandelöl oft eintreten. Der Verfasser empfiehlt eine eingehendere chemische Untersuchung des Oeles und hält es insofern für ein werthvolles Product, als es als Ersatzmittel des Sandelholzöles viel billiger herzustellen ist, als dieses. Um es von andern als Cedernöl bezeichneten Handelsproducten zu unterscheiden, nennt der Verfasser sein Präparat „Atlas-Cedernöl".

Zingiberen nennen v. Soden und Rojahn[2]) das Sesquiterpen ($C_{15}H_{24}$), welches dieselben aus dem Ingweröl durch fractionirte Destillation im Vacuum bei 8 bis 10 mm Druck und 120 bis 125° herstellten. Um dasselbe als einheitlichen Körper zu gewinnen, wurden die übergegangenen Theile mit alkoholischem Alkali verseift, das verseifte Oel mit Wasser ausgewaschen, sodann wiederum im Vacuum destillirt. Das auf diese Weise erhaltene Zingiberen hat ein auffallend niedriges specif. Gewicht, 0,872 bei 15° C.; es neigt leicht zur Verharzung, ist in Aether, Petroleumäther, Benzol, absolutem Alkohol leicht, in 90 %igem Alkohol weniger leicht löslich. Bei gewöhnlichem Luftdruck siedet es bei 269 bis 270°. Die Ebene des polarisirten Lichtes wird durch dasselbe um 60° nach links gedreht.

Zittwerwurzelöl. Die von H. Haensel[3]) beobachteten Krystalle, welche sich aus dem schweren Zittwerwurzelöl beim Stehen ausgeschieden hatten, besassen folgende Zusammensetzung: C 76,3 %, H 9,8 %, O 13,9 %; Schmelzpunkt 142,5°. Der Körper zeigt weder Säure-, Aldehyd- noch Keton-Charakter und dreht in

1) Bull. des Sc. pharmacolog., 1900. 2) Pharm. Ztg. 1900, 414.
3) Vergl. dies. Ber. 1899, 899.

alkoholischer Lösung stark nach rechts. Die Rechtsdrehung geht nach Behandlung mit alkoholischer Kalilauge erheblich zurück[1]).

5. *Alkaloïde.*

Die Indicatoren bei der maassanalytischen Bestimmung der Alkaloïde. Als Grundlage für die alkalimetrische Bestimmung der Alkaloïde dient die Eigenschaft derselben, mehr oder weniger alkalisch zu reagiren und mit Säuren wohlcharakteristische Salze von neutraler Reaction zu bilden. Aus der Menge titrirter Säure, welche nöthig ist, um die Lösung eines bestimmten Alkaloïds zu neutralisiren, kann man die Menge des letzteren berechnen. Ordnet man nach O. Linde[2]) die Indicatoren nach ihrer Empfindlichkeit in Wasser, so kommt in erster Linie Luteol, dann Fernambukholztinctur, Hämatoxylin, Campecheholztinctur, Cochenilletinctur, Brasilin, Azolitmin, Lackmustinctur, Phenacetolin, Phenolphthaleïn, Rosolsäure, Lackmoïd, Kongoroth, Methylorange und Dimethylamidoazobenzol. In wässerigen Flüssigkeiten ohne weiteres für $^1/_{100}$-Normallösungen nicht verwendbar erscheinen Curcumatinctur, Fluoresceïn, Jodeosin und Galleïn; Poirriers's Blau und Tropaeolin sind sogar nicht einmal zum Titriren mit $^1/_{10}$-Normallösungen empfindlich genug. Die Menge der angewandten Indicatoren ist bei manchen von sehr wesentlichem, bei anderen von geringem oder sogar ganz ohne merklichen Einfluss. Zu den ersteren gehören Azolitmin, Lackmus, Lackmoïd, Cochenille, Phenacetolin und Rosolsäure. Bei Azolitmin und Lackmus geht die durch geringe Menge Alkali oder Säure bewirkte Blau- bezw. Rothfärbung binnen kurzer Zeit nach dem neutralen Violett zurück. Wenn es sich um Titration von Alkaloïden in spirituöser Lösung handelt, so können nur Luteol, Fluoresceïn, Galleïn, Phenacetolin, Cochenille und Lackmoïd in Betracht kommen. Einzelne Forscher bedienen sich auch der directen Titration der aus Pflanzenstoffen erhaltenen Lösungen der Alkaloïde in Aether, Chloroform oder Petroläther. Es war deshalb festzustellen, wie sich die Indicatoren bei Gegenwart dieser Flüssigkeiten verhalten. Von Jodeosin ist durch Mylius und Förster bekannt, dass es in ätherischer Lösung hoch empfindlich ist, während es sonst, in Wasser oder Alkohol, die entgegengesetzte Eigenschaft zeigt. Petroläther ist im Allgemeinen ohne Einfluss; nur bei Galleïn nützt und bei Dimethylamidoazobenzol stört er. Aehnlich verhält sich Chloroform, welches die Empfindlichkeit von Luteol, Phenolphthaleïn, Rosolsäure und Dimethylamidoazobenzol beeinträchtigt, bei Fluoresceïn, Jodeosin und Galleïn jedoch vortheilhaft wirkt. Die Gegenwart von Aether ist zu vermeiden, wenn man mit Luteol, Phenolphthaleïn, Rosolsäure, Congoroth, Dimethylamidoazobenzol oder Tropaeolin titrirt; bei Poirrier's Blau ist eine günstige

---

1) Heinr. Haensel, Bericht über das 4. Vierteljahr 1899.
2) Arch. d. Pharm. 1900, 102.

Wirkung des Aethers zu bemerken, und bei Fluorescin, Jodeosin und Galleïn lässt sich durch Aetherzusatz eine aussergewöhnliche Empfindlichkeit erreichen. Bemerkenswerth erscheint das Verhalten des Lackmoïds gegenüber Aether. Aus einer alkalischen Lackmoïdlösung nimmt letzterer nichts auf und bleibt farblos; nach dem Ansäuern aber geht der Farbstoff mit rother Farbe in den Aether über, während die wässerige Flüssigkeit entfärbt wird. Auch Wasser ist für das Resultat der Titration nicht ohne Einfluss, mit Vermehrung der Wassermenge sinkt die Empfindlichkeit der Indicatoren. Ferner beeinflusst die Temperatur die Empfindlichkeit, besonders beim Phenolphthaleïn und Cochenille. Von Methylorange ist ferner bekannt, dass es nur in kalten Flüssigkeiten richtige, in warmen fehlerhafte Resultate giebt. Zur Erzielung einer möglichst grossen Genauigkeit beim Titriren ist deshalb nothwendig, dass man 1. nicht mehr Indicator verwendet, als eben erforderlich ist, 2. die zum Lösen der zu titrirenden Substanzen gebrauchten Flüssigkeiten auf ein thunlichst geringes Maass beschränkt und 3. bei gewöhnlicher Temperatur titrirt.

Mit dem gleichen Gegenstand hat sich auch C. Kippenberger[1]) beschäftigt, welcher namentlich theoretische Erklärungen des gegenseitigen Verhaltens zwischen Alkaloïd, Säure und Indicator giebt. Für eine Reihe von Alkaloïden hat Verf. die brauchbarsten Indicatoren ermittelt und tabellarisch zusammengestellt.

Die quantitative Bestimmung der Alkaloïde mittelst titrirter Jodlösung; von C. Kippenberger[2]); von M. Scholz[3]).

Kritische Besprechung der maassanalytischen Bestimmung der Alkaloïde im D. A.-B. IV; von C. A. Jungclaussen[4]).

Neue acidimetrische Bestimmungsmethode der Alkaloïde; von Élie Falières[5]). Bei den acidimetrischen Alkaloïdbestimmungen ist es häufig, zumal bei gefärbten Lösungen, recht schwierig, den Endpunkt der Titration, den Farbenumschlag des Indicators scharf zu erkennen. Diesen Uebelstand vermeidet der Verfasser, indem er den Säureüberschuss mit ammoniakalischer Kupferoxydlösung zurücktitrirt. Der Endpunkt der Titration wird hierbei durch einen Niederschlag von CuO in Form einer sehr scharf erkennbaren Trübung angezeigt. Da die Beobachtung eines Farbenumschlags wegfällt, hat auch die Farbe der Alkaloïdlösung keinen Einfluss auf die Bestimmung. Ebenso ist eine vorherige Reinigung der Rohalkaloïde unnöthig. Die erwähnte Kupferoxydlösung wird durch Lösen von 10 g $CuSO_4$ in $^1/_2$ Liter Wasser, Zufügen von Ammoniak, bis der anfangs entstandene Niederschlag fast vollständig wieder in Lösung gegangen ist, Auffüllen der Flüssigkeit

1) Ztschr. f. anal. Chem. 1900, 4.
2) Arch. d. Pharm. 1900, 135.
3) Arch. d. Pharm. 1900, 301.
4) Apoth.-Ztg, 1900, 706.
5) Compt. rend. 129. 110–111.

auf 1000 cc, Filtriren und Einstellen derselben auf $^{1}/_{10}$-Normal-H_2SO_4 bereitet. Die Bestimmung selbst wird in der Weise ausgeführt, dass man 10 cg des betreffenden Alkaloïds in einen kleinen, engen Cylinder bringt, 20 cc $^{1}/_{10}$-Normal-H_2SO_4 zersetzt und nach eingetretener Lösung den Ueberschuss der H_2SO_4 durch die Kupferoxydlösung zurücktitrirt. Die vom Alkaloïd gebundene H_2SO_4 tritt hierbei nicht in Reaction, sodass sich aus der Differenz direct die Menge der gebundenen H_2SO_4 und damit auch die Menge des Alkaloïds selbst ergiebt. Das Verfahren ermöglicht nach Ansicht des Verfassers, direct in den Pflanzenauszügen selbst die Alkaloïdbestimmung auszuführen.

Pikrinsäure zur Fällung der Alkaloïde aus ätherischen Lösungen. Vor Jahren hat Chandelon[1]) gezeigt, dass sich zur Abscheidung mancher Alkaloïde aus ihren ätherischen Lösungen Oxalsäure recht gut eignet. Viele Alkaloïde werden durch dieselbe gänzlich, andere nur theilweise, wieder andere gar nicht gefällt. Dieselben Erscheinungen beobachtete Verfasser nunmehr auch bei der Anwendung von Pikrinsäure. Folgende Alkaloïde wurden versucht: Chinin, Chinidin, Cinchonin, Nicotin, Coniin, Pilocarpin, Cocaïn, Veratrin, Strychnin, Brucin, Atropin, Hyoscin, Solanin (in Aether fast unlöslich), Narcotin, Papaverin, Thebaïn, Codeïn, Colchicin, krystallisirtes Aconitin, Coffeïn, Theobromin. 0,01 g Alkaloïd wurde in 15 cc Aethyläther gelöst, welcher zuvor über Kaliumcarbonat getrocknet worden war; nach 48 Stunden waren einige Alkaloïde nicht ganz gelöst. Zu 3—4 cc dieser Lösungen wurden gleiche Volumina einer concentrirten, in der Kälte mit getrocknetem Aether bereiteten Pikrinsäurelösung zugefügt. Es wurden hierbei gefällt:

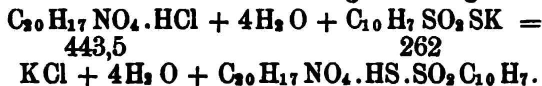
Ganz:	Theilweise:	Gar nicht:
Cocaïn kryst.	Chinin amorph	Conin
Chinidin amorph	Codeïn „	Veratrin
Atropin kryst.	Brucin kryst.	Solanin
Pilocarpin „	Cinchonin kryst.	Narcotin
Strychnin „	Nicotin „	Colchicin
	Thebaïn „	Krist. Aconitin
	Papaverin „	Coffeïn
		Theobromin

Die Fällung ist eine sofortige unter den Versuchsbedingungen für Chinin, Chinidin, Nicotin, Strychnin, Brucin; für die anderen nach 1—24 Stunden. Mit verdünnteren Lösungen ist die Fällung langsamer, die Krystalle aber sind grösser, wie z. B. für Cocaïn. Die Krystalle sind für jede Art Alkaloïde verschieden und sehr charakteristisch. Das Alkaloïd wird dann aus dem Pikrat mit ammoniakalischem Wasser extrahirt. Die Lösung der Salze, welche theilweise oder gar nicht durch Pikrinsäure niedergeschlagen wird, wird 2 Mal mit Wasser, welche einige Tropfen verdünnter Salzsäure enthält, geschüttelt; es wird decantirt, die

1) Assoc. belge des Chim; d. Chem.-Ztg. 1900, No. 89.

wässerige Lösung wird mit Aether geschüttelt, um sie zu entfärben. Es wird wieder decantirt, die wässerige Lösung wird alkalisch gemacht und mit Aether geschüttelt. Man wäscht schliesslich mit Aether, trocknet und lässt im Freien verdunsten.

Ueber alkylthiosulfonsaure Salze organischer Basen und quantitative Bestimmung von Berberin. Werden Lösungen organischer Basen mit etwas Weingeist und Schwefelammonium oder mit Natriumthiosulfat zusammengebracht, so bilden sich thioschwefelsaure Salze organischer Basen. Analog diesen Verbindungen haben nun J. Troeger und O. Linde[1]) eine Reihe alkylthiosulfonsaure Salze organischer Basen dargestellt. Verfasser wählten für diese Umsetzungen Benzol-, p-Toluol-, α-Naphthyl- und β-Naphthylthiosulfonsaure Salze. Die erhaltenen Verbindungen krystallisirten meist prächtig, liessen sich bisweilen direct rein gewinnen oder durch Umkrystallisiren aus Wasser reinigen. Da nun das β-naphthalinthiosulfonsaure Berberin beim Zusammenfügen der Componenten quantitativ ausfällt, so wurde, indem man von der Umsetzung des nahphthalinthiosulfonsauren Salzes mit Jod Gebrauch machte, eine quantitative titrimetrische Bestimmung des Berberins ausgeführt, die sehr gute Resultate lieferte. Es ist leicht möglich, dass sich diese Methode auch auf andere Alkaloïde anwenden lässt. Behufs Bestimmung des Berberins wurde 1 g β-naphthalinthiosulfonsaures Kalium in 300 cc Wasser gelöst und die Lösung unter Zusatz von etwas Stärkelösung mit $^1/_{100}$-Normal-Jodlösung titrirt. 10 cc Lösung des Salzes verbrauchten bis zur eintretenden Bläuung 9,95 cc $^1/_{100}$-Normal-Jodlösung. 40 cc dieser titrimetrisch bestimmten Salzlösung wurden mit 50 cc einer Berberinlösung (1 g salzsaures Berberin in 500 cc Wasser) versetzt. Der gebildete gelbe Niederschlag wurden auf einem Filter gesammelt und ausgewaschen. Beim Zurücktitriren des Thiosulfates waren 16,85 cc Jodlösung, entsprechend 17,4 Thiosulfatlösung, nöthig. Es waren somit gebunden vom Berberin 40 — 17,4 = 22,6 cc der Lösung des Thiosulfates. Die Umsetzung zwischen salzsaurem Berberin und β-naphthalinthiosulfonsaurem Kalium verläuft aber gemäss folgender Gleichung:



$$\underset{443{,}5}{C_{20}H_{17}NO_4.HCl} + 4H_2O + \underset{262}{C_{10}H_7SO_2SK} =$$

$$KCl + 4H_2O + C_{20}H_{17}NO_4.HS.SO_2C_{10}H_7.$$

Hiernach sind 443,5 g Berberinhydrochlorid auf 262 g des Thiosulfates nöthig oder 50 cc der obigen Lösung, die 0,1 g salzsaures Berberin enthält, erfordert 0,0591 g β-naphthalinthiosulfonsaures Salz. Letzteres Salz und Jod reagiren aber gemäss der Gleichung: $2C_{10}H_7SO_2SK + 2J = 2JK + (C_{10}H_7SO_2S)_2$. Es entspricht mithin, wie aus obiger Gleichung leicht abzuleiten ist, 1 cc $^1/_{100}$-Normal-Jodlösung = 0,00262 g β-naphthalinthiosulfonsaurem Kalium. Verbraucht sind zur Berberinfällung 22,6 cc

1) Arch. d. Pharm. 1900, 4.

der obigen Thiosulfatlösung, entsprechend 22,49 cc $^{1}/_{10}$-Normal-Jodlösung. Es sind in Folge dessen $22,49 \times 0,00262 = 0,05895$ g β-naphthalinthiosulfonsaures Kalium zur Fällung des Berberins verbraucht worden, während aus obiger Gleichung sich 0,0591 g berechnen.

Chinabasen. Chininchloridsulfat wird hergestellt durch Auflösen von 30 Th. basischen Chininsulfats in 24 cc Salzsäure vom spec. Gewicht 1,050 und Abdampfen der Lösung zur Krystallisation. Das so erhaltene Salz, ein geruchloses, bitter schmeckendes, krystallinisches Pulver, enthält dieselbe Menge Chinin wie das officinelle Sulfat — 74 % —, hat vor diesem aber den Vorzug, sich im gleichen Gewicht Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zu lösen. Diese letztere Eigenschaft macht es vor allem zu subcutanen Injectionen geeignet, zu welchem Zwecke eine folgendermaassen bereitete Lösung verwandt wird: 5,0 Chininchloridsulfat werden in so viel Wasser gelöst, dass die Lösung 10 cc beträgt. Jeder Cubikcentimeter der Lösung enthält dann 0,5 Chininchloridsulfat. Die sonstige Anwendung ist die des Sulfats[1]).

Ueber *Chininum aceticum* von der Formel $C_{20}H_{24}N_2O_2 . C_2H_4O_2 . H_2O$ berichtete J. R. Hill[2]) auf Grund eigener Untersuchungen, dass dasselbe sich im Verhältniss 1:52 in kaltem, leicht in heissem Wasser, 1:7 in Alkohol (90 %ig) und 1:12 in Chloroform löst. Auch in 390 Th. absolutem Aether war das Salz bei gewöhnlicher Temperatur löslich. Beim Trocknen bei 100° C. verlor es sämmtliche Essigsäure gleichzeitig mit dem Wasser. Diese Daten stehen zum Theil im Widerspruch mit bekannten Litteraturquellen (z. B. Merck's Index, Hager's Handbuch), in denen die Löslichkeit in kaltem Wasser als 1:600 oder gar nicht angegeben wird und es ferner heisst, dass das Chin. acetic. bei 100° „etwas" Essigsäure verliert.

Prunier[3]) giebt zur *Darstellung von Chininglycerophosphat* folgende Vorschrift an: Zu einer Lösung von 1 Theil Oxalsäure in 20 Theilen Wasser setzt man unter sorgfältigem Umrühren eine gesättigte Lösung von Calciumglycerophosphat in schwachem Ueberschusse hinzu. Ob man eine genügende Menge Calciumglycerophosphat angewandt hat, erkennt man an der Trübung, welche durch Oxalsäure in einer abfiltrirten Probe hervorgerufen wird. Man lässt dann einige Stunden stehen, filtrirt klar ab und setzt Chinin, welches man fein zerrieben und in Wasser suspendirt hat, in schwachem Ueberschusse hinzu. Hierauf lässt man die Mischung so lange bei gewöhnlicher Temperatur stehen, bis sie auf Lackmus alkalisch reagirt. Darauf kocht man die Mischung auf, um das gebildete Chininglycerophosphat in Lösung zu bringen, und filtrirt die Lösung von dem ungelösten freien Chinin heiss ab. Nach dem Abkühlen scheidet sich aus der Lösung das Chi-

1) Giornale di Pharm., di Chim. etc. 1899, 498.
2) Pharm. Journ. 1900, No. 1556.
3) Journ. Pharm. et Chim. 1900, No. 7.

ninglycerophosphat krystallinisch ab. Man wäscht die erhaltenen Krystalle mit kaltem Wasser und trocknet bei gewöhnlicher Temperatur. Das Salz krystallisirt mit 5 Molek. Krystallwasser. Es enthält im Mittel 11 % Wasser, 70 % Chinin und 19 % Glycerinphosphorsäure.

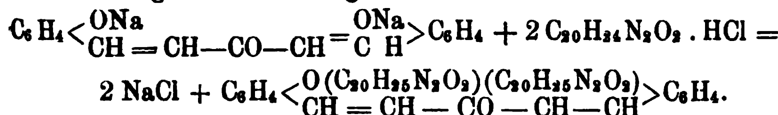
Ueber die Prüfung von Chininglycerophosphat; von Prunier[1]). Bei der Prüfung von Chininglycerophosphat bietet der qualitative Nachweis von ungehörigen Bestandtheilen, wie Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salzsäure, Oxalsäure, Alkalien, Calcium, Magnesium u. a., keine besonderen Schwierigkeiten, hingegen erfordert die quantitative Bestimmung des Gehaltes an Chinin und Glycerinphosphorsäure ein Abweichen von den üblichen Bestimmungsmethoden. Will man z. B. den Gehalt an Chinin durch einfaches Ausfällen mit Natronlauge oder Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur feststellen, so wird man 16—20 % zu wenig finden. Versucht man die Glycerinphosphorsäure durch Glühen einer Probe und darauf folgende Oxydation der kohligen Masse mit Salpetersäure behufs Bildung von Phosphorsäure etc. zu bestimmen, so erhält man sehr verschiedene Resultate. Nach Untersuchungen des Verfassers verfährt man bei diesen Bestimmungen am zweckmässigsten in folgender Weise: 2,0 g Chininglycerophosphat bringt man mittelst 10 bis 25 cc Salpetersäure, die man 1:10 verdünnt hat, in Lösung, fällt einen Theil des Chinins mit einer Natronlauge, welche ungefähr 6,0 g Natriumhydroxyd enthält, filtrirt durch ein gewogenes Filter, wäscht gut aus und wägt nach dem Trocknen bei 110° C. Das Filtrat füllt man auf ein bestimmtes Volumen auf und theilt es in zwei gleiche Theile. Der eine Theil, welcher zur Bestimmung der Säure dient, wird mit Salpetersäure übersättigt, mit 2,0 bis 3,0 g Salpeter versetzt und unter wiederholtem Zusatz von Salpetersäure zur Trockne verdampft, bis der Rückstand rein weiss erscheint. Man nimmt denselben mit Wasser auf, fällt die Phosphorsäure als Ammonium-Magnesiumsalz aus oder titrirt mit Uranlösung in üblicher Weise. Der zweite Theil des Filtrates dient zur Bestimmung des noch in Lösung befindlichen Chinins. Zu diesem Behufe setzt man weiter Alkali hinzu und kocht, bis sich ein weisser Niederschlag abgeschieden hat, den man auf einem gewogenen Filter sammelt. Das Filtrat kocht man weiter, bis das noch in Lösung befindliche Chinin fast vollständig ausgeschieden ist, schüttelt dann mit etwa 50 cc Aether oder Chloroform aus, um die letzten Spuren Chinin aus der Flüssigkeit zu entfernen, sammelt das gesammte Chinin auf dem gleichen Filter, wäscht gut aus, trocknet und wägt. Die in der Flüssigkeit gefundene Menge ergiebt nach Addition der Hälfte der zuerst ermittelten Chininmenge die Procente des in dem untersuchten Präparate vorhandenen Chinins. Man kann auch die Bestimmung von Chinin und Phosphorsäure ohne Theilung der Flüssigkeit ausführen,

1) Journ. Pharm. et Chim. 1900, No. 7.

indem man zunächst Alkalilauge bei gewöhnlicher Temperatur zu der Lösung hinzufügt, dann kocht, bis alles Chinin abgeschieden ist, und im Filtrat die Phosphorsäure bestimmt. Indessen erfordert diese Methode längere Zeit zu ihrer Ausführung als das zuerst angegebene Verfahren.

Geschmackloses Chininum tannicum, für welches Rozsnyay die erste Vorschrift gegeben hat, stellt man nach Zeelt[1]) schneller auf folgende Weise dar: Man löst 100 g Chinin. purum in 125 cc Spiritus (96 %ig), stellt die Lösung auf das Wasserbad, rührt nach und nach 400 g Acid. tannicum leviss. unter und erwärmt noch so lange, bis die Masse vollkommen homogen geworden ist. Dann füllt man 3 Liter Wasser in eine geräumige Schale, giebt die vorher erhaltene Masse dazu und rührt so lange, bis der Spiritus durch das Wasser vollkommen aufgenommen worden ist. Das Chinintannat scheidet sich dabei in feiner Vertheilung ab. Man sammelt dasselbe auf einem Flanelltuch, presst schnell ab und trocknet bei gelinder Wärme. Das so gewonnene Präparat soll etwa 20 % Chinin enthalten.

Chininum lygosinatum; von Jul. Orient[2]). Das von Rud. Fabinyi dargestellte Natriumlygosinat, ein Natriumsalz des Diorthokumarketons, setzt sich mit Chininsalzen zu Chininlygosinat im Sinne folgender Gleichung um:



$$C_6H_4{<}{ONa \atop CH=CH-CO-CH=C\,H}\!{ONa \atop }{>}C_6H_4 + 2\,C_{20}H_{24}N_2O_2\,.\,HCl =$$

$$2\,NaCl + C_6H_4{<}{O(C_{20}H_{25}N_2O_2)(C_{20}H_{25}N_2O_2) \atop CH=CH-CO-CH-CH}{>}C_6H_4.$$

Das Chininum lygosinatum ist ein amorphes, orangegelbes, schwach aromatisch riechendes, anfangs unbestimmt, später mässig bitter schmeckendes Pulver. In Wasser ist es schwer, in Alkohol bis auf 15 %, in heissem Oele bis auf 5 % löslich. Von Benzol und Chloroform wird es leicht, schwerer jedoch von Ligroïn gelöst. Durch Säuren und Alkalien wird es zersetzt. Schmelzpunkt 114° C. Es verbrennt unter Entwicklung von Bittermandelölgeruch ohne Rückstand. Beim Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure geht Chininsulfat in Lösung, welches im Filtrat durch die Thalleiochinreaction nachweisbar ist, während das Lygosin (Diorthokumarketon) in Gestalt eines Niederschlages von käsiger Consistenz und hellgelber Farbe zurückbleibt, der mit Natronlauge ein in Wasser leicht lösliches, rubinrothes Natronsalz des Diorthokumarketons giebt. Verf. hat die bactericiden Eigenschaften des Chininlygosinats geprüft und festgestellt, dass Staphylococcus pyogenes aureus durch eine mit 5 %iger öliger Lösung getränkte Gaze in 3 Stunden, und durch eine mit 15 %iger alkoholischer Lösung imprägnirte, sodann getrocknete Gaze in 5 Stunden getötet wird. Das Pulver in Substanz verhindert die Entwicklung der Staphylokokken. Kaninchen vertrugen 1 g des Präparates pro kg, per os

1) Pharm. Weekbl. 36, No. 36. 2) Pharm. Post 1900, S. 597.

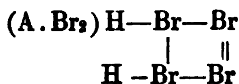
oder in öliger Lösung gegeben. Das Chininlygosinat ist besonders zur Herstellung von Verbandstoffen geeignet, die ohne ein sonstiges Vehikel mit einer alkoholischen Lösung des Präparats getränkt werden können.

Lösliche Chinin-Coffeïnsalze. Ein in Wasser leicht lösliches chinin- und coffeïnhaltiges Präparat wird nach dem A. Kreidmann ertheilten D. R.-P. No. 106496 dadurch erhalten, dass man neutrales salzsaures Chinin und freies Coffeïn unter Vermeidung höherer Temperatur in Wasser löst und die concentrirte Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur der Krystallisation überlässt. Ein so gewonnenes Präparat kommt unter dem Namen Basicin bereits in den Handel und wird zu therapeutischen Zwecken empfohlen. So wenig das soeben kurz erwähnte Darstellungsverfahren auch als neu oder irgendwie originell bezeichnet werden kann, so bemerkenswerth ist doch die durch Kreidmann festgestellte Thatsache, dass die beiden schwer löslichen, werthvollen Arzneimittel Coffeïn und Chinin ein leicht lösliches Doppelsalz bilden. Eine chemische Verbindung dürfte nach den bisher an die Oeffentlichkeit gelangten Mittheilungen in dem Basicin dagegen kaum vorliegen. Setzt man zu einer concentrirten Basicinlösung Magnesiumsulfatlösung hinzu, so scheidet sich nach Angabe von Jungclaussen[1]) sofort Chininsulfat aus. Auch lässt sich nach demselben Autor dem Basicin durch Aether freies Chinin entziehen, eine Erscheinung, welche nach Utescher allerdings nur zu dem Schluss berechtigt, dass eine verhältnissmässig lockere Verbindung des Chinins mit dem in der Lösung befindlichen Salze oder Doppelsalze vorliegt. Selbst angenommen aber, es liege in dem Basicin eine chemische Verbindung vor, so haben die Untersuchungen Jungclaussen's doch gezeigt, dass man auch auf andere Weise zu demselben oder einem sehr ähnlichen Körper gelangen kann, nämlich durch Eintragen von Chinin. purum in eine Lösung von Coffeïn. hydrochloric. Das als Basicin bezeichnete Präparat aus neutralem Chinin. hydrochloric. und Coffeïn zeigt in seinen physikalischen Eigenschaften bedeutende Abweichungen von seinen Componenten. Das Chinin. hydrochloric. des Handels von der Formel $C_{20}H_{24}N_2O_2 . HCl + 2 H_2O$ löst sich nach dem D. A.-B bei 15° C. in 34 Th. Wasser und schmilzt nach Merck's Index bei 190° C. Reines Coffeïn löst sich nach dem D. A.-B. bei 15° C. in 80 Th. Wasser, sublimirt bei 180° und schmilzt bei 230,5° C. Das von Kreidmann empfohlene Chinin-Coffeïn-Präparat dagegen löst sich nach den bisher vorliegenden Litteraturangaben in dem gleichen Gewicht Wassers von gewöhnlicher Temperatur und schmilzt nach Paul und Cownley[2]) bei 174° C., wenn man es vorher bei 100° trocknet. Fast genau denselben Schmelzpunkt, nämlich 175,5° C., würde nach den beiden Genannten aber auch ein mechanisches Gemenge von bei 100° C.

1) Apoth. Ztg. 1900, No. 32.
2) Pharm. Journ. 1900, No. 1557.

getrocknetem Coffeïn mit 2 Th. ebenfalls getrocknetem Chininhydrochlorid zeigen und es ist nach Paul und Cownley thatsächlich nur nöthig, die trocknen Körper in dem angegebenen Verhältniss zu mischen, um ein Präparat zu erhalten, welches sich bei mässiger Wärme in seinem eigenen Gewicht Wassers löst und nach dem Abkühlen auch gelöst bleibt. Das Basicin enthält nach Paul und Cownley in 100 Th.: Chinin. hydrochloric. 62,6, Coffeïn 33,0, Wasser 4,4. Das würde, auf die wasserfreie Mischung umgerechnet, einem Verhältnis von 65,5 % Chinin. hydrochloric. und 34,5 % Coffeïn entsprechen. Damit ist der denkbar einfachste Weg zur Erlangung eines Präparates gezeigt, welches im Wesentlichen dem Basicin, dessen Name allerdings als Waarenzeichen geschützt ist, gleichkommen dürfte.

Perbromide der Chinaalkaloïde; von A. Christensen[1]. Während die wichtigsten Perjodide der Alkaloïde längst ausführlich beschrieben worden sind, wurden die entsprechenden Bromverbindungen einiger Alkaloïde bisher nur ganz flüchtig untersucht. Verf. hat nun eine ganze Reihe solcher Bromverbindungen der drei wichtigsten Chinaalkaloïde, Chinin, Cinchonin und Cinchonidin, hergestellt und eingehend beschrieben. Er weist nach, dass die Perbromide dieser drei Alkaloïde sich ganz anders verhalten als die Perjodide, indem diese letzteren nur Jodwasserstoff und freieres Jod (d. h. der eine Theil des Jods ist nur ganz schwach an das Alkaloïd gebunden und lässt sich selbst durch Schwefeldioxyd, Natriumthiosulfat oder Zinnchlorid zu Jodwasserstoffsäure reduciren) enthalten, während die Bromverbindungen das Brom in drei verschiedenen Formen enthalten: 1. ist das Brom mit dem Alkaloïd auf dieselbe Weise verbunden, wie das Brom in Bromäthylen eingeht, 2. als Bromwasserstoff und 3. als freieres Brom. Auch der Bromwasserstoff ist in zwei Formen vorhanden, indem die eine Hälfte das Alkaloïd neutralisirt, während die andere Hälfte in Verbindung mit dem Brom ein saures Perbromid bildet und sich analytisch verschieden von der ersteren Hälfte verhält. Ferner machte Verf. die interessante Beobachtung, dass das mit dem Alkaloïd näher verbundene Brom nicht substituirt, sondern nur addirt ist. Weiter stellte Verf. fest, dass die Perbromide leicht gebildet werden können, wenn man das Alkaloïd in Eisessig löst, danach einen Ueberschuss von Bromwasserstoff und schliesslich nach und nach Brom zu der etwas erwärmten Flüssigkeit giebt. Beim Abkühlen scheidet sich dann das Perbromid in grossen Krystallen aus. Die 3 Perbromide der Chinaalkaloïde haben nun folgende Formel: Alkaloïdbromid $\cdot 2\,HBr\,.\,Br_2$ und die Constitution derselben kann als



1) Videnskabernes Selskabs Skrifter 1900, S. 253; durch Chem. Rep. 1900, S. 119.

aufgefasst werden. — Von den Bromiden, welche Verf. näher untersucht und beschrieben hat, sei folgendes erwähnt. — Chinindibromidperbromid, $C_{20}H_{24}N_2Br_2O_2 . 2 HBr . Br_2$, grosskrystallinisches, schweres, orangerothes Pulver, das kein Wasser enthält. Es bildet ein schönes, krystallinisches Quecksilbersalz: $C_{20}H_{24}Br_2 N_2O_2 . 2 HBr . HgBr_2$. — Chinindibromid, $C_{20}H_{24}Br_2N_2O_2$, ist in Wasser, Aether und Chloroform schwer, in Weingeist leicht löslich. Es giebt Thalleiochinreaction und fluorescirt blau mit mehreren Sauerstoffsäuren. Es bildet eine weisse, amorphe Masse, die beim Reiben elektrisch wird. — Chinindibromidnitrat bildet rhombische Krystalle. — Dibromherapathit ($4 C_{20}H_{24}Br_2N_2O_2 . 3 H_2SO_4 . 2 HJ . J_4$). Das Aussehen ist wie Herapathit. — Cinchonidindibromidperbromid ($C_{19}H_{22}Br_2N_2O . 2 HBr . Br_2$) bildet einen gelben, krystallinischen Bodensatz aus quadratischen Blättern. — Cinchonidindibromid, $C_{19}H_{22}Br_2N_2O$ wird durch Behandlung des Perbromids mit Schwefeldioxyd erhalten. Die Lösung wird in der Kälte mit einem Ueberschuss von Natronlauge gefällt. Die Krystalle sind wasserfrei, in Wasser und Aether fast unlöslich, in Weingeist leicht löslich. — Cinchonidindibromidchlorhydrat, $C_{19}H_{22} Br_2N_2O . 2 HCl . 2 H_2O$, krystallisirt nadelförmig, ist im Wasser leicht löslich. — Cinchonidindibromidbromhydrat, $C_{19}H_{22}Br_2N_2O. 2 HBr . 2 H_2O$, schöne prismatische Nadeln, in Wasser leicht löslich. — Cinchonidindibromidsulfat, $C_{19}H_{22}Br_2N_2O . H_2SO_4 . (6 H_2O?)$, wurde in kugelförmigen Krystallgruppen erhalten, die aus äusserst feinen Nadeln bestanden. — Cinchonidindibromidnitrat, $C_{19}H_{22} Br_2N_2O . 2 HNO_3 . H_2O$, weisse, glänzende, rhombische Krystalle, die kaum so leicht löslich sind, wie die anderen Verbindungen. — Cinchonindibromidperbromid, $C_{19}H_{22}Br_2N_2O . 2 HBr . Br_2$ bildet nur schwierig Krystalle, stellt eine zerfliessende gelbbraune Masse dar. Es giebt beim Liegen an der Luft leicht Brom ab. — Cinchonindibromid, $C_{19}H_{22}Br_2N_2O$, ist ein weisses krystallinisches Pulver, löslich in Weingeist, unlöslich in Wasser und Aether.

Substitutionsproducte des Chininkohlensäureamids. Nach vorliegender Erfindung werden Chininkohlensäurederivate dargestellt, welche nicht allein geschmacklos sind, sondern bei denen die Chininkohlensäure mit Körpern gepaart ist, welchen heilkräftige Eigenschaften zukommen. Man kann diese Präparate als Derivate des Chininkohlensäureamids betrachten. Dieselben wurden gewonnen durch Einwirkung von Chinin auf substituirte Isocyanate oder auf substituirte Carbaminsäurechloride. Um beispielsweise Chininkohlensäureanilid darzustellen, wird wasserfreies Chinin mit einem kleinen Ueberschuss Phenylisocyanat kurze Zeit auf 190° erwärmt, wobei es sich zu einer bräunlichen Flüssigkeit löst, welche beim Erkalten zu einer amorphen Masse erstarrt. Letztere wird fein zerrieben und mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, wobei sich das Chininkarbonsäureanilid löst. Aus der sauren Lösung wird es durch Alkalien als weisses Pulver abgeschieden.

D. R.-P. 109259 Vereinigte Chininfabriken Zimmer u. Co. Frankfurt a. M.-Sachsenhausen [1]).

Darstellung von Dichininkohlensäureester. Bei der Darstellung des Chininchlorkohlensäureesters wird Chinin mit Phosgen in Reaction gebracht: $COCl_2 + 2 C_{20}H_{24}N_2O_2 = Cl\text{-}COC_{20}H_{23}N_2O_2C_{20}H_{24}N_2O_2HCl$. Das zweite Chloratom lässt sich nicht nur durch einfache Aenderung der Mengenverhältnisse durch den Chininrest ersetzen, sondern es kommt auch auf das angewandte Lösungsmittel an. Bei Anwendung von Pyridin oder Chloroform erhält man Dichininkohlensäureester: $COCl_2 + 4 C_{20}H_{24}N_2O_2 = CO(C_{20}H_{23}N_2O_2)_2 + 2(C_{20}H_{24}N_2O_2HCl)$. Aus Cinchonidin lässt sich in analoger Weise Dicinchonidinkohlensäureester darstellen [2]).

Darstellung des tertiären Chininphosphorsäureesters, Phosphorylchinin. Das Phosphorylchinin erhält man, indem man Chinin und Phosphoroxychlorid direct oder gelöst auf einander wirken lässt, nach der Gleichung: $6 C_{20}H_{24}N_2O_2 + POCl_3 = (C_{20}H_{23}N_2O_2)_3 . PO + 3 C_{20}H_{24}N_2O_2HCl$. Man mengt z. B. 19,5 kg Chinin mit 80 kg Benzol, fügt 1,55 kg oder einen kleinen Ueberschuss Phosphoroxychlorid hinzu und erhitzt kurze Zeit zum Sieden. Nach dem Abdestilliren des Benzols wird der Rückstand in einer verdünnten Säure, z. B. Salzsäure, gelöst oder auch direct der Benzollösung durch Schütteln mit einer Säure entzogen und die Säure durch ein Alkali entfernt. Durch Behandlung mit Alkohol kann man den Niederschlag von noch vorhandenem Chinin befreien. Das als Pulver zurückbleibende Phosphorylchinin kann durch Krystallisiren aus Chloroform gereinigt werden. Es soll in der Heilkunde Verwendung finden. D. R.-P. 115920. Vereinigt. Chininfabr. Zimmer u. Co., Frankfurt a. M. [3]).

Opiumbasen. Ueber Opiumalkaloïde und Morphinderivate; von Edmund Springer [4]).

Ueber einige Farbenreactionen der Opiumalkaloïde, auf Grund deren man dieselben gruppiren kann, berichtete Brissemoret [5]) folgendes: Wenn man 1. Keller's Reagens (concentrirte Schwefelsäure mit einer Spur Eisen), 2. reine, etwas nitrose Gase enthaltende Schwefelsäure und 3. chemisch reine concentrirte Schwefelsäure auf die einzelnen Opiumalkaloïde einwirken lässt, so sind nachstehende Färbungen zu unterscheiden:

(Tabelle siehe folgende Seite.)

Diese Tabelle zeigt, dass man mit Hilfe von Keller's Reagens die Opiumalkaloïde in solche eintheilen kann, welche sich blau färben (Morphin und seine Ester), und in solche, die eine rothe Färbung zeigen. Diese Rothfärbung schreibt Verf. zum Theil dem Vorkommen der Veratrolgruppe im Molekül der betreffenden Alkaloïde zu, da das Veratrol und die Opiansäure ebenfalls sich mit Keller's Reagens roth färben. Für diese Annahme spricht auch der Um-

1) Chem. Ztg. 1900, S. 271. 2) ebenda 1899, 1081.
3) ebenda 1900, S. 1042. 4) Pharm. Ztg. 1900, S. 163.
5) Bull. des Sc. pharmacolog. 1900, No. 2.

Alkaloïd	Kellers Reagens		$H_2SO_4 + NO_2$		H_2SO_4	
	in wenig Augenblicken	in 20 Stunden	in wenig Augenblicken	in 20 Stunden	in wenig Augenblicken	in 20 Stunden
Morphin . .	blau	—	braun	—	—	—
Codeïn . .	blau	violettblau	—	blau	—	—
Dionin . .	blau	—	gelb	röthlich-gelb	—	blau
Apomorphin	violettblau	lila	blutroth	karmin-roth	—	braun
Heroïn . .	blau	lila	gelb	röthlich-gelb	—	blau
Thebaïn . .	roth	roth	roth	gelb	blutroth	gelb
Papaverin .	gelb	rosa	orange	orange	gelb	orange
Laudanin .	rosa	rosa	—	—	rosa	rosa
Narceïn .	roth	roth	roth	roth violett	roth	blutroth
Narcotin .	gelb	orange-roth	roth	violett	gelb	blutroth

stand, dass das Hydrastin, welches ebenfalls die Veratrolgruppe enthält, dieselbe rothe Färbung giebt.

Neue physikalische Constanten einiger Opiumalkaloïde verdanken wir Emile Leroy[1]). Derselbe stellte Folgendes fest: Codeïnhydrat $C_{18}H_{21}O_3O + H_2O$. F. 154—155°. Thebaïn $C_{19}H_{21}O_3N$, F 192—193°. Papaverin $C_{20}H_{21}O_4N$, kleine Prismen, F. 146—147°. Narkotin, $C_{22}H_{23}O_7N$, kleine Prismen. F. 175—176°. Narceïn bildet Hydrate mit 1, 2 und 3 Mol. H_2O. Mekonin $C_{10}H_{10}O_4$ hat F. 102°. Opiansäure $C_{10}H_{10}O_5$, feine Nadeln, F. 145°. Kaliumsalz: $C_{10}H_9O_5K + 2^1/_2H_2O$.

Die Bestimmung des Morphins im Opium nach dem D. A. IV; von Jungclaussen[2]). Verf. hat gefunden, dass die von dem Arzneibuch adoptirte Loof'sche Methode der Reinigung des wässrigen Opiumauszuges mit Natriumsalicylat bei einem Opium tadelloser Provenienz, in welchem nach der Dieterich'schen Methode (mit Hilfe von Essigäther) 11,8 % Morphin gefunden wurden, völlig im Stich liess, indem eine Flüssigkeit resultirte von dem Aussehen eines Milchkaffees, die sich selbst nach $^1/_4$stündigem Schütteln nicht klärte und auch nach 12stündigem Stehen kein wesentlich anderes Aussehen hatte. Verf. hat bei mehreren Proben Opium verschiedener Provenienz dasselbe Verhalten gefunden, bei anderen allerdings ein Klären des Auszuges in kurzer Zeit. Andere nahmen eine Mittelstellung ein, indem sie nach ca. $^1/_4$ Stunde filtrirten, aber nur schwierig und kein blankes Filtrat gaben. Verf. hält es deshalb für einen Missgriff, Natriumsalicylat

1) Ann. Chim. Phys. d. Chem. Centralbl. 1900, II. 14.
2) Apoth. Ztg. 1900, S. 664.

zur Reinigung des wässrigen Opiumauszuges für alle Fälle vorzuschreiben.

Infolge dieser Beobachtung von Jungclaussen beschäftigte sich auch der Autor der Prüfungsvorschrift G. Looff[1]) von Neuem mit der Frage. Derselbe hat gefunden, dass die Trübung nur von sehr fein vertheiltem Narkotin herrührt, dass jeder Filtration spottet, während die harzartigen Stoffe nicht als schwarze schmierige Masse, sondern als ein gelber Schaum ausgeschieden werden, der sich erst nach längerer Zeit als ein braunschwarzes Sediment zu Boden setzt. Fügt man diesem trüben Filtrat, wie man es nach der Behandlung mit salicylsaurem Natrium erhält, Aether hinzu, so klärt es sich sofort, und man kann die Fällung mit NH_3 vornehmen, unbeschadet, ob die Flüssigkeit vorher trübe oder klar gewesen ist. Da durch das salicylsaure Natrium nicht alles Narkotin gefällt wird, sondern erst auf Zusatz von NH_3, so ist es gleichgiltig, ob vom Aether etwas mehr oder weniger Narkotin aufgenommen wird. Er ergiebt sich hieraus, dass es Opiumsorten giebt, die weniger von diesen harzartigen schmierigen Körpern enthalten, so dass das mitgefällte Nakotin nicht vollständig mit niedergerissen wird.

Die quantitative Bestimmung des Morphins durch Reduction mittelst Silbernitrats. Die Thatsache, dass schon ganz verdünnte wässrige Lösungen von Morphinsalzen (die Salze des ClH, JH und BrH natürlich ausgenommen) durch ebenfalls schwache Silbernitratlösungen unter Abscheidung von pulverförmigen grauen bis schwarzem metallischen Silber zersetzt werden, hat C. Reichard[2]) zum Ausgang für Versuche gemacht, welche den Zweck hatten, eine einfache gewichtsanalytische Methode zur Bestimmung des Morphins auszuarbeiten. Sind beide Reactionslösungen sehr verdünnt, so bleibt die vereinigte Flüssigkeit längere Zeit wasserklar. Nach einigen Stunden jedoch bemerkt man eine deutliche Trübung, welche unter Suspension von äusserst fein vertheiltem Silber nach einer Weile weiteren ruhigen Stehens wieder verschwindet. Diese stark verdünnten Lösungen scheiden auch beim Erhitzen auf Siedetemperatur nicht sogleich metallisches Silber aus. Es empfiehlt sich daher, mit nicht zu verdünnten Lösungen von Silbernitrat bezw. Morphinsalzen zu operiren. Das abgeschiedene metallische Silber liegt dann in der zweckmässigsten Form zur Gewichtsbestimmung vor. Man hat nichts weiter nöthig, als das schwere Metallpulver abzufiltriren, mit siedendem Wasser auszuwaschen, bei 130—150° schnell zu trocknen und das Filter bei Luftzutritt einzuäschern. Der Rückstand, bestehend aus metallischem Silber und etwas Filterasche, wird nach dem Glühen im Porcellantiegel gewogen. Das gefundene Gewicht ist der Maassstab für das zu bestimmende Morphin. Der Einwerthigkeit des Silbers zufolge entsprechen den 2 Wasserstoffatomen des Morphins 2 Silberatome, oder letztere sind äquivalent 1 Mol. der Verbin-

1) Apoth. Ztg. 1900, 722. 2) Chem. Ztg. 1900, No. 97.

dung: $C_{17}H_{19}NO_3 + H_2O$ (krystallisirtes Morphin). Die Einwirkung des salpetersauren Silbers findet ihren Ausdruck in folgender Reactionsgleichung:



$$C_{17}H_{17}NO{<}{}^{OH}_{OH} + 2\,AgNO_3 = C_{17}H_{17}NO_3 + 2\,Ag + 2\,HNO_3.$$

Ist das Morphin als Salz vorhanden, z. B. als Sulfat, so tritt die Schwefelsäure an das Oxydationsproduct des Morphins. Das salzsaure, bromwasserstoffsaure und jodwasserstoffsaure Salz des Morphins, überhaupt alle Salze, deren Säure eine unlösliche oder schwerlösliche Silberverbindung bildet, kann nach dieser Silberbestimmungsmethode nicht ohne Weiteres dem Gewichte nach analysirt werden. Der Grund hierfür liegt auf der Hand. Verf. bezweifelt indessen nicht, dass in einzelnen Fällen trotzdem das Verfahren ohne erhebliche Modification in Anwendung gebracht werden kann. Setzt man z. B. einer Lösung von Morph. hydrochloric. salpetersaures Silber in geringem Ueberschusse zu, so entsteht Chlorsilber und metallisches Silber. Man filtrirt das Gemenge ab, wäscht es auf dem Filter aus und entfernt, wenn das Filtrat durch Natriumchlorid nicht mehr getrübt wird, durch tropfenweisen Zusatz von Ammoniakflüssigkeit zu dem Filterinhalt das Chlorsilber. Es bleibt das metallische Silber unverändert zurück, so dass der Fortsetzung der Operation nichts mehr im Wege steht. Handelt es sich dagegen um das Brom- bezw. Jodhydrat des Morphins, so ist die eben beschriebene Trennungsmöglichkeit ausgeschlossen oder doch wenigstens bedeutend in Frage gestellt, da Brom- und Jodsilber sich nur theilweise und schwer oder kaum in Ammoniak lösen. Es bleibt in diesem Falle jedoch die Anwendung des unterschwefligsauren Natriums offen, indem man den ausgewaschenen Filterinhalt mit der Lösung dieses Salzes behandelt, ganz in derselben Weise wie mit Ammoniak. Ist jodwasserstoffsaures Morphin quantitativ zu bestimmen, so lässt sich das unterschwefligsaure Natrium auch durch Jodkalium ersetzen, da Silberjodid mit diesem Salze eine in Wasser lösliche Doppelverbindung bildet. Besonderes Interesse beansprucht das Verfahren, wenn es sich um die procentische Bestimmung des Morphins bei gleichzeitiger Anwesenheit von anderen organischen Basen handelt. Die Methode kann in diesem Falle ohne Weiteres in Anwendung gebracht werden und erspart, da wohl nur eine beschränkte Anzahl von Alkaloïden sich reductiv gegen Silbernitrat verhält, das minutiöse und häufig mit Verlusten verbundene, in der Regel übliche Trennungsverfahren. Wenn oben empfohlen wurde, mit nicht zu verdünnten Lösungen zu operiren, so muss der Vollständigkeit halber andererseits noch hinzugefügt werden, dass man auch zu concentrirte Lösungen zu vermeiden hat. Der Grund hierfür lässt sich der oben aufgestellten Reactionsgleichung entnehmen. Es wird das salpetersaure Silber nämlich in seine Componenten zerlegt, also in metallisches Silber und Salpetersäure. Ist letztere bereits unter normalen

Bedingungen geeignet, auf Silber lösend einzuwirken, so gilt dies in erhöhtem Maasse für diesen speciellen Fall, bei welchem der Gleichzeitigkeit der Reaction, dem status nascendi, Rechnung getragen werden muss. Es braucht wohl kaum erwähnt zu werden, dass die Gewichtsbestimmung des ausgeschiedenen metallischen Silbers sich durch die bekannten Methoden der Maassanalyse umgehen lässt. Wendet man Silberlösungen an, welche dem Gehalte nach genau bekannt sind, so kann nach beendigter Reaction der nicht zersetzte Theil des Silbernitrates durch Natriumchloridlösung ermittelt werden. 303 Th. krystallisirtes Morphin ($C_{17}H_{19}NO_3 + H_2O$) sind 340 Th. $AgNO_3$ oder 216 Th. metallischen Silbers äquivalent.

Das Verhalten des Morphinchlorhydrats im Bittermandelwasser; von J. Schindelmeiser[1]). Dass das Morphinchlorhydrat im Bittermandelwasser zerlegt wird, ist vielfach beobachtet worden, nur sind die Anschauungen der einzelnen Untersucher über die ausgeschiedenen Körper verschieden. Verf. hatte vor kurzem Gelegenheit, eine Lösung von Morphinchlorhydrat in Bittermandelwasser, aus welcher sich Krystalle abgeschieden hatten, zu untersuchen. Die Krystalle wurden auf dem Filter gesammelt, sorgfältig mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und dieser zuletzt durch Aether verdrängt. Die reinen Krystalle geben die Farbenreactionen des reinen Morphins; mit den ungereinigten wurde noch die Reaction, welche von Boedecker für das Oxydimorphin angegeben wird, erhalten, Grünfärbung beim Erwärmen der Chlorwasserstoffverbindung mit starker Schwefelsäure. Verf. ist geneigt, diese Färbung den Verunreinigungen, aber nicht dem etwa entstandenen Oxydimorphin zuzuschreiben. Die Krystalle erwiesen sich unter dem Mikroskop als kleine, gut ausgebildete, derbe, rhombische Täfelchen, welche den Krystallen gleichen, die man durch langsames Auskrystallisiren von reinem Morphin aus viel Wasser erhält. Dieselben bräunten sich zwischen 190—200° und schmolzen bei 229—230° unter Zersetzung. In Kalilauge und Alkohol waren sie löslich, sehr wenig löslich in Aether und Ammoniak. Es scheidet sich demnach beim Stehen des Morphinchlorhydrats mit Bittermandelwasser reines Morphin aus.

Untersuchungen über Morphin; von Schryver und F. H. Lees[2]). Bei der Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Morphin wird die eine der beiden Hydroxylgruppen durch Chlor ersetzt, und man erhält eine Verbindung von der Formel $C_{17}H_{18}O_2NCl$, welche von den Verfassern als Chloromorphid bezeichnet wird. Auf dem gleichen Wege wurde die entsprechende Bromverbindung, das Bromomorphid, gewonnen. Beide Körper geben mit Säuren wohl definirbare Salze. Erhitzt man die Salze dieser Verbindungen mit Wasser, so wird das Halogen abgespalten, und man erhält eine dem Morphin isomere Base, das Isomorphin. Diese Base und ihre Salze sind stärker linksdrehend als das Morphin

1) Pharm. Centrh. 1900, S. 507. 2) Proc. Chem. Society 1900.

und seine Salze, auch sind sie leichter löslich. Durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Chloromorphid wird das Chlor durch Wasserstoff ersetzt, und man erhält eine von den Verfassern Desoxymorphin genannte Verbindung. Diese neuen Morphinabkömmlinge unterscheiden sich in ihrer physiologischen Wirkung sehr wesentlich vom Morphin, indem sie keine narkotischen Eigenschaften besitzen.

Acidylmorphincarbonsäureester, Verbindungen, die medicinische Verwendung finden sollen, werden aus Acidylmorphinen durch Behandeln mit Chlorkohlensäureestern und Alkali in molekularem Verhältniss hergestellt. Man lässt beide Stoffe in der Kälte auf eine Suspension des Acidylmorphins in Benzol einwirken. Die Umsetzung findet beim Umschütteln statt und die neue Verbindung löst sich im Benzol und wird durch Verdunsten desselben gewonnen. D. R.-P. Nr. 106718 [1]).

Darstellung von Kodeïn und Aethylmorphin. Bei dem Verfahren zur Darstellung von Methyl- und Aethylmorphin aus Morphin gemäss dem Hauptpatente werden die neutralen Schwefelsäureester durch die neutralen Ester der Phosphorsäure ersetzt. Die sauren Ester der Phosphorsäure sind ebenso unbrauchbar wie die sauren Ester der Schwefelsäure. D. R.-P. 107225. Zus.-Pat. zu No. 102364. E. Merck [2]).

Ueber das Laudanosin. Unter den Alkaloïden des Opiums findet sich eine gewisse Anzahl, die in der Droge in ganz untergeordneter Menge enthalten und deswegen bis jetzt kaum untersucht worden sind. Ueber die chemische Constitution dieser seltenen, meist von O. Hesse isolirten Basen ist so gut wie nichts bekannt. Es ist nun A. Pictet und B. Athanasescu [3]) gelungen, eines dieser Alkaloïde, das Laudanosin, durch einfache Reactionen aus einer anderen Opiumbase, dem Papaverin, zu erhalten und auf diese Weise seine Constitution festzustellen, da diejenige des Papaverins bekanntlich durch die Arbeiten von Guido Goldschmiedt aufgeklärt ist. Das Papaverin ist ein Tetramethoxylbenzylisochinolin. Vergleicht man die für das Laudanosin von seinem Entdecker O. Hesse ermittelte empirische Formel $C_{21}H_{27}NO_4$ mit der des Papaverins $C_{20}H_{21}NO_4$, so ersieht man, dass Ersteres die Zusammensetzung eines Methyltetrahydroderivates des Letzteren besitzt. Pictet und Athanasescu stellten nun durch Reduction des Papaverinchlormethylates mittelst Zinn und Salzsäure das N-Methyltetrahydropapaverin dar. Dasselbe zeigte in der That in seinen chemischen Eigenschaften die grösste Aehnlichkeit mit dem natürlichen Laudanosin, unterschied sich aber von diesem dadurch, dass es optisch inactiv war. Es stellte eben die racemische Modifikation desselben dar. Durch Ueberführung in das chinasaure Salz gelang es nun, des Methyltetrahydro-

1) Ztschr. f. angew. Chem. 1899, 1230.
2) Chem. Ztg. 1900, S. 231.
3) Ber. d. D. chem. Ges. 33, 2346.

papaverin in seine optischen Antipoden zu spalten. Die rechtsdrehende Modifikation erwies sich als mit dem Laudanosin des Opiums in allen Punkten identisch. Bezüglich der physiologischen Eigenschaften des Laudanosins fand A. Babel[1]), dass das inactive Laudanosin weit giftiger ist, als das Papaverin. In Bezug auf die toxische Wirkung kann es unter den Opiumalkaloïden nur dem Thebaïn an die Seite gestellt werden. Dagegen sind die narkotischen Eigenschaften, welche das Papaverin obgleich in wenig hohem Grade besitzt, beim Laudanosin völlig verschwunden.

Eine Untersuchung von E. Leroy[2]) über das *Narceïn* führte zu dem Resultat, dass dasselbe nur sehr schwache basische Eigenschaften hat und die schwächste Base der Opiumalkaloïde ist. Deutlich liess sich das Vorhandensein einer sauren Funktion des Narceïns nachweisen, welche nur desshalb nicht ausgeprägt hervortritt, weil sie durch die gleichzeitig vorhandene basische Function des Narceïnmoleküles abgeschwächt wird.

Solanaceenbasen. O. Hesse[3]) berichtete über eine neue Untersuchung des *Atropins*, deren Ergebnisse sich folgendermaassen zusammenfassen lassen: 1. Absolut reines Atropin ist optisch inactiv. 2. Das käufliche Atropin wird in ungebundenem Zustande, sofern es anfänglich schwach polarisirte, bei längerer Aufbewahrung völlig optisch inactiv. 3. Die Activität des käuflichen Atropinsulfats ist durch einen Gehalt an Hyoscyaminsulfat bedingt. 4. Das käufliche Atropinsulfat erleidet bezüglich seiner optischen Activität beim Aufbewahren keine Veränderung. 5. Das Atropin wird durch die Gegenwart von Hyoscyamin in reinem Goldsalz beim Aufbewahren mehr oder weniger in Hyoscyamin, aus dem es vorher entstand, zurückverwandelt.

Ueber Versuche zur Synthese des Nicotins; von Pinner[4]).

Ueber inactives Nicotin. Es ist bekanntlich gelungen, eine Anzahl optisch activer Körper durch anhaltendes Erhitzen ihrer Lösungen in die inactiven Formen zu verwandeln. Eine solche Erscheinung haben Amé Pictet und A. Rotschy[5]) auch beim Nicotin beobachtet. Erhitzt man wässerige Lösungen des Monochlorhydrats oder Sulfats in zugeschmolzenen Röhren bei zwischen 180 und 250° liegenden Temperaturen, so wird ihr Drehungsvermögen allmählich kleiner und schliesslich gleich Null. Aus den erhitzten Salzlösungen lässt sich das inactive Nicotin nach bekannten Verfahren isoliren. Es zeigt in seinen Eigenschaften, wie Siedepunkt (242°), specifisches Gewicht (bei $\frac{19,4°}{4°}$ = 1,0095), Brechungsexponent (bei 20° = 1,5281) vollkommene Identität mit dem natürlichen, linksdrehenden Alkaloïd. Auch Geruch, sowie Löslichkeitsverhältnisse sind bei den beiden Basen dieselben;

1) Rev. med. de la Suisse romande 19, 657.
2) Compt. rend. 129, 1259. 3) Liebigs Ann. 1899, 309, 93.
4) Ber. d. D. chem. Ges. 1900, 2355.
5) ebenda 2353.

ebensowenig konnte bei den Salzen ein Unterschied gefunden werden. Aus dieser Identität der Eigenschaften beider Basen folgt, dass das inactive Nicotin als ein blosses Gemenge der beiden activen Antipoden und nicht als eine racemische Verbindung zu betrachten ist. Eine Trennung dieses inactiven Gemisches in seine activen Componenten ist noch nicht erfolgt.

Hydrolyse des Solanins. Bei der Hydrolyse des reinen Solanins entsteht, wie schon Votocek vermuthete, nach neueren Untersuchungen von Schulz[1]) neben Solanidin je 1 Mol. d-Glykose und Rhamnose; andere Substanzen waren nicht nachweisbar. Als Drehung der Rhamnose wurde $[\alpha]_D = +9,6°$ gefunden; ein unlösliches Diphenylhydrazon konnte nicht erhalten werden.

Zum Nachweis des Nicotins und Coniins. Löst man einen Tropfen Nicotin in 2—3 cc Epichlorhydrin und erhitzt zum Kochen, so entsteht eine deutliche Rothfärbung. Coniin giebt diese Reaction nicht. Bringt man dagegen zur alkoholischen Lösung des letzteren einige Tropfen Schwefelkohlenstoff und nach kurzer Zeit 2—3 Tropfen einer wässerigen Kupfersulfatlösung 1 : 2000, so erhält man einen gelben bis dunkelbraunen Niederschlag. Die Reaction ist noch empfindlicher in einer Verdünnung 1 : 1000, ein Ueberschuss an Kupfersulfat ist zu vermeiden[2]).

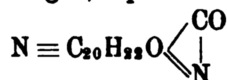
Strychnosbasen. Ueber die Bestimmung von Strychnin in Präparaten von Nux vomica haben E. H. Farr und R. Wright[3]) eine gründliche Untersuchung angestellt. Nach Dunstan und Short wird aus einer schwefelsauren Lösung von Strychnin und Brucin auf Zusatz von 5 %iger Ferrocyankaliumlösung das erstere vollständig und frei von Brucin ausgefällt, so lange von letzterem nicht mehr als 0,06 % in der Lösung zugegen sind. Die Verff. zeigen an der Hand einer Reihe von Experimenten, die bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt wurden, dass dies nicht zutrifft, und dass weder die Fällung des Strychnins vollständig, noch der Niederschlag frei von Brucin ist. Sie geben ferner die Löslichkeit von Strychnin- und Brucinferrocyanid in schwefelsäurehaltigem Wasser bei verschiedenen Temperaturen an. Bei Sommertemperatur ist dieselbe so bedeutend, dass dadurch ein Verlust von 5—10 % Strychnin entstehen kann. Ein Zusatz von Ferrocyankalium verringert allerdings die Löslichkeit des Strychninsalzes, zugleich aber auch die des Brucins, so dass er bei Trennung der beiden Basen nur schädlich wirkt.

Die Chemie des Strychnins ist durch eine Arbeit von G. Minunni und G. Ortolewa[4]) bereichert worden, welche die *Einwirkung des Chlors auf Strychnin* in Eisessiglösung zum Gegenstande hat. Es wurde so zunächst das Chlorhydrat eines Tetrachlorstrychnins erhalten, aus welchem die chlorirte Base $C_{21}H_{18}$

---

1) Böhm. Ztschr. Zuckerind.; Chem. Ztg. 1900, Rep. No. 40.
2) Ztschr. d. österr. Apoth.-Ver. 1900, 65.
3) Chem. Ztg. 1900, 68.
4) Gaz. chim. ital.; d. Chem. Ztg. 1900, Rep. 110.

$N_2Cl_4O_2 + H_2O$ durch Ammoniak freigemacht wird. Dieselbe verliert bei 140° ihr Krystallwasser, löst sich kaum in Alkohol, wohl aber in Eisessig und liefert mit Hydroxylamin das entsprechende Oxim $C_{21}H_{18}N_2Cl_4O(NOH) + H_2O$, während bekanntlich das Strychnin selbst nicht mit Hydroxylamin reagirt. Diesen Umstand erklären die Verff. durch die Annahme der Gruppe $\begin{array}{l}-C.OH\\ \;\;|\\ -CH\end{array}$, welche durch die Einwirkung des Chlors in die für Ketochloride charakteristische Gruppe $\begin{array}{l}-CO\\ \;\;|\\ -CCl_2\end{array}$ übergeht. Nach den bisher bekannten Thatsachen über das Verhalten des Strychnins sind die beiden Stickstoffatome desselben tertiär und die Eigenschaften des Alkaloïds, mit 1 Mol. H_2O eine Imidosäure (Strychninsäure) zu erzeugen, spricht für die Formel



für das Strychnin. Die chemische Function des zweiten Sauerstoffatoms findet in dieser Formel keine Erklärung, erhält aber durch die vorstehenden Ergebnisse eine erste Beleuchtung.

Eine Verbindung des Strychnins mit Jodoform von der Formel $3(C_{21}H_{22}N_2O_2)CHJ_3$ stellte Trawbridge[1]) in der Weise dar, dass er beide Componenten in Chloroform löste und dann diese gleiche Molekülmengen enthaltenden Lösungen zusammenbrachte. Es entstand weder sofort, noch nach 24stündigem Stehen eine Abscheidung von Krystallen. Auf Zusatz von Aether dagegen bildete sich ein rothbrauner krystallinischer Niederschlag. Diese Verbindung erwies sich dem von Lextrait bereits früher hergestellten Präparat gegenüber als beständig. Eine Verbindung von Strychnin mit Chloroform konnte Verf. bei gewöhnlicher Temperatur nicht herstellen, wohl aber bildeten sich beim Erhitzen im geschlossenen Rohr bei 120 bis 150° C. prismatische Krystalle $C_{21}H_{22}N_2O_2$, $HCl.CHCl_3$, welche in Chloroform, Alkohol und Wasser löslich waren. Beim Aufbewahren giebt diese Verbindung die Hauptmenge Chloroform bereits bei gewöhnlicher Temperatur ab, die letzten Spuren dagegen bleiben nach längerem Erhitzen auf 100° C. noch gebunden. E. Schmidt schreibt im Anschluss an die Arbeit von Trawbridge: „Das Chloroform ist ohne weiteres nicht als ein indifferentes Lösungsmittel für Alkaloïde zu betrachten. Sowohl bei der Darstellung von Alkaloïden der verschiedensten Art, als auch bei deren quantitativer Bestimmung in narkotischen Extracten und Drogen habe ich seit einer Reihe von Jahren die Beobachtung gemacht, dass die durch Ausschüttelung mit Chloroform aus alkalischen Lösungen erhaltenen Basen nach dem vollständigen

1) Arch. d. Pharm. 1900, S. 622.

Abdestilliren der Lösungsmittel im Wasserbade mehr oder minder chlorid- und zum Theil auch chloroformhaltig waren.“

Verschiedene Alkaloïde. Anagyrisalkaloïde und Anagyrinum hydrobromicum haben E. Schmidt, Litterscheid und Klostermann[1]) erneuten Untersuchungen unterworfen. Dieselben haben im Wesentlichen ergeben, dass die Samen von Anagyris foetida, Papilionaceae, wie dies bereits von Partheil und Spasski dargethan wurde, voraussichtlich nur zwei Alkaloïde enthalten, nämlich Cytisin und Anagyrin. Letzteres konnte noch nicht in freiem Zustande krystallisirt erhalten werden, doch darf seine Formel mit Sicherheit als $C_{15}H_{22}N_2O$ angenommen werden. Es ist als eine tertiäre Base anzusprechen, während Cytisin als secundäre Base fungirt. Die physiologische Wirkung des Anagyrins ist von derjenigen des Cytisins sehr verschieden. Während letzteres, ähnlich dem Strychnin, ein Krampfgift ist, bewirkt das Anagyrin nach H. Meyer beim Warmblütler bedeutende Vertiefung und Verlangsamung der Athmung bis zum Respirationsstillstand, jedoch ohne jede Krampferscheinung. Verff. haben die verschiedensten Verbindungen und Spaltungsproducte des Anagyrins studirt.

Zusammensetzung des Berberinphosphats. Die Unsicherheit, welche bezüglich der Zusammensetzung des Berberinphosphats obwaltete, hat Frank Shedden[2]) zu beseitigen versucht und berichtete hierüber auf der British Pharmaceutical Conference. Er untersuchte sowohl ein durch Einwirkung von überschüssiger Phosphorsäure auf Berberinaceton dargestelltes und umkrystallisirtes Berberinphosphat, als auch ein anderes, welches er durch Umsetzung zwischen Monoberberinsulfat und saurem Calciumphosphat erhalten hatte. Beide waren nach der Formel $C_{20}H_{17}NO_4 . 2\,H_3PO_4$, mit wechselnden Mengen Krystallwasser, zusammengesetzt, mit welcher Formel die von Schmidt angegebene: $(C_{20}H_{17}NO_4)_3(H_3PO_4)_2 + 5\,H_2O$, nicht übereinstimmt.

Einfluss von Wärme auf wässrige Cocaïnlösungen verschiedener Concentration. Zur Prüfung dieses Einflusses bediente sich L. Spasski[3]) des salzsauren Cocaïns von Merck und Boehringer, welches 89,25 % Cocaïn und 10,75 % Salzsäure enthielt. Die wässrigen Lösungen wurden in Concentrationen von $^1/_2$, 1 und 10 % $^1/_4$, $^1/_2$ und 1 Stunde lang sterilisirt und das Cocaïn vor und nach dieser Operation bestimmt, was dadurch geschah, dass zu einem bestimmten Quantum Lösung 10 cc $^1/_{100}$-Normalsalzsäure zugesetzt wurden, die mit $^1/_{100}$-Normalnatronlauge zurücktitrirt wurden. Es zeigte sich dabei, dass die Zersetzung des Cocaïns bei grösserer Concentration geringer ist als bei schwächerer. Die Zersetzung des Cocaïns beeinflusst jedoch seine anästhesirende Wirkung nicht, da das sich bildende Zersetzungsproduct Ecgonin dieselbe Wirkung haben muss.

1) Arch. d. Pharm. 1900, 184. 2) Pharm. Journ. 65, 89.
3) Wratsch 1900, 21, 828; d. Chem. Ztg.

Coniinreactionen nach Vitali und Stroppa[1]. 1. Lässt man einige Tropfen einer grünen Lösung von 1 g Kaliumpermanganat in 200 g concentrirter Schwefelsäure (die grüne Färbung ist durch die Bildung von Permangansäureanhydrid bedingt) auf wenig Coniin fallen und mischt mit einem Glasstabe, so geht die grüne Färbung in Violett über (die Verfärbung entsteht nicht durch Hydration des Anhydrids). — 2. Nessler's Reagens erzeugt einen weissen Niederschlag. — 3. Trichloressigsäure erzeugt in nicht zu verdünnten Lösungen eine Trübung, welche durch Ueberschuss der Säure verschwindet. Nach dem Verdampfen bei gelinder Wärme hinterbleibt ein Rückstand, der unter dem Mikroskop schöne Nadelbüschelchen zeigt. — 4. Besonders charakteristisch ist die physiologische Wirkung des Coniins auf Frösche und Meerschweinchen. Der Tod tritt durch Paralyse ein, welche sich zuerst an den Hinterbeinen zeigt. Eine Spur einer Coniinlösung tödtet lebhaft bewegliche gewimperte Infusorien, welche sich im Wasser bilden, sobald man einige Tage Haferkerne darin einweicht. — Verff. machen darauf aufmerksam, dass bei der Anwendung des Stas-Otto'schen Analysenganges nicht unbedeutende Mengen des Coniins vor dem Alkalisiren aus saurer Lösung in das Lösungsmittel übergehen. Will man ferner bei der Reingewinnung das Coniin farblos erhalten, so thut man gut, die wässrige Lösung mit essigsaurem Blei zu versetzen und in dieselbe Schwefelwasserstoff einzuleiten. Die färbenden Substanzen werden dabei mit niedergerissen, während Coniin in Lösung verbleibt.

Beitrag zur näheren Kenntniss von Cytisin und einigen seiner Alkylderivate; von A. Rauwerda[2]. Zur Bereitung des Cytisins wurden die Samen vom Cytisus Laburnum L. gepulvert und im Percolator mit 80 %igem Alkohol ausgezogen. Nach Abdestilliren des Alkohols wurde das Extract mit Chloroform ausgeschüttelt, die Auflösung filtrirt, mit Salzsäure behandelt und diese nach Uebersättigung mit Ammoniak mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach Abdestilliren des Chloroforms blieb das Alkaloïd in Form einer braunen krystallinischen Masse (etwa 1,5 %) zurück. Zur Reinigung wurde das Rohalkaloïd im Vacuum destillirt; bei 2 mm Druck und 228° C. ging dasselbe als eine farblose Flüssigkeit über, welche sich in der gekühlten Vorlage zu feinen Krystallnadeln ansetzte. Aus absolutem Alkohol krystallisirte das Alkaloïd in klaren, durchsichtigen, rhombischen Säulchen. Das specifische Gewicht ist 1,0046. Zur Darstellung von .Methyl-Cytisin wurde das gepulverte Alkaloïd mit Jodmethyl im kleinen Ueberschuss in einer zugeschmolzenen Glasröhre einige Stunden im Wasserbade erhitzt. Das gebildete Hydrojodat $C_{11}H_{13}N_2O—CH_3—HJ + 2 H_2O$ wurde aus Wasser umkrystallisirt, mit Natronlauge zersetzt und das Methylcytisin in Chloroform aufgenommen, aus dem

1) Apoth. Ztg. 1900, Rep. 170.
2) Nederl. Tijdschr. voor Pharm., Chemie en Toxicol. Juni 1900.

es als gelbgefärbte Krystallmasse zurückblieb. Aus kochendem Ligroïn krystallisirt es in vollständig farblosen Nadeln, aus absolutem Alkohol in grossen farblosen Säulen, aus Wasser in tafelförmigen Krystallen. Auf ähnliche Weise wurde das Aethyl-Cytisin dargestellt. Dasselbe blieb aus der Chloroformlösung als dicker Syrup zurück, wurde durch Destillation im Vacuum als gelbe, fast farblose Flüssigkeit erhalten, welche keine Krystalle lieferte. Das Cetyl-Cytisin wurde dadurch erhalten, dass das reine gepulverte Alkaloïd in einer Druckflasche mit überschüssigem Cetyljodid einige Stunden im Wasserbade erhitzt wurde. Das gebildete Jodcetylat wurde, um es vom Jodcetyl zu befreien, mit Ligroïn ausgezogen und aus Alkohol umkrystallisirt. Das jodwasserstoffsaure Cetyl-Cytisin lässt sich in der Wärme durch Kalilauge zersetzen, das Cetyl-Cytisin kann dann mit Chloroform ausgeschüttelt werden. Um die aus dieser Lösung zurückbleibende Base von etwa unverändert gebliebenem, nicht in die Reaction mit eingetretenen Cytisin zu befreien, wird dieselbe mit Wasser ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Das Cetyl-Cytisin schiesst dann in kleinen weissen Nadeln an, welche bei 55—56° schmelzen und sich in Alkohol, Methylalkohol und Chloroform lösen, in Wasser unlöslich sind.

Zum Nachweis von Cytisin kann folgende Farbenreaction verwendet werden, welche Rauwerda[1]) aufgefunden hat: Uebergiesst man das Cytisin oder seine Salze mit einem Tropfen Dinitrothiophen enthaltenden Nitrobenzols, so färbt es sich sogleich schön violettroth, welche Färbung längere Zeit bestehen bleibt. Vollkommen reines Nitrobenzol gibt keine Färbung. Mittelst dieser Reaction kann man 0,5 mg Cytisin noch deutlich nachweisen. Von den anderen Alkaloïden giebt Coniin dieselbe Reaction, aber die Färbung verschwindet bald.

Verhalten des Cytisins, Carpaïns und des Conhydrins zu Phenylsenföl. Bekanntlich ist von den charakteristischen Eigenschaften der Isothiocyansäureäther (Senföle) auch ihre Reactionsfähigkeit mit Ammoniak und Aminbasen hervorzuheben. Unter Addition der Componenten resultiren mit Leichtigkeit substituirte Schwefelharnstoffe. Da nun im Cytisin das eine der beiden Stickstofftatome in Gestalt einer Imidgruppe vorhanden ist, liess sich ein Additionsproduct mit Phenylsenföl voraussetzen. Die Möglichkeit lag nach M. Litterscheid[2]) nahe, dass in der erwähnten Reaction der Weg gegeben ist, der ohne besondere Mühe mit Sicherheit erlaubt, eine leicht zu isolirende und zu reinigende Verbindung des Cytisins direkt aus Rohalkaloïd zu gewinnen und durch deren Spaltung zu reinem Alkaloïd zu gelangen. Ferner war nicht ausgeschlossen, dass eine Spaltung dieses Alkaloïdthioharnstoffes einen verändernden Einfluss auf die optische Activität des Cytisins ausüben könnte. Schliesslich war anzunehmen,

1) Arch. der Pharm. 1900, 477.
2) ebenda 230.

dass sich die Thioharnstoffbildung nur mit secundären Alkaloïdbasen vollziehen lassen würde, dass mithin durch diese Reaction eine Methode der bequemen Trennung secundärer Basen von tertiären gegeben sein könnte. Thatsächlich konnte leicht der Cytisin-Phenylthioharnstoff erhalten werden. Derselbe schmilzt bei 254° C. Die Verbindung ist in kaltem Wasser unlöslich, wenig löslich in kaltem Alkohol und siedendem Wasser. Während die Thioharnstoffe im Allgemeinen durch kochende Alkalien und Säuren leicht zersetzt werden, zeigte es sich, dass dem Cytisinthioharnstoff eine relative Beständigkeit zuerkannt werden muss. Bei der Spaltung des Cytisinthioharnstoffs mit 25 %iger Salzsäure war keine Inactivirung des Cytisins eingetreten. Die Spaltung selbst verläuft nur theilweise; die mit rauchender Salzsäure liefert neben Cytisin Anilin. Auch die Spaltung mit verdünnter Schwefelsäure ist keine vollkommene. Anilin vermag den Cytisinthioharnstoff nur in sehr geringen Mengen zu spalten. Eine Entschwefelung des Cytisinthioharnstoffes mittelst gelbem Quecksilberoxyd verläuft nur schwierig und unvollkommen. Auf analoge Weise wie der Cytisinthioharnstoff wurde auch der Carpaïnphenylthioharnstoff erhalten. Derselbe erwies sich Reagentien gegenüber bedeutend weniger beständig. Die Bildung von Conhydrinphenylthioharnstoff konnte infolge der ungenügenden Ausbeute an reinem Materiale noch nicht erwiesen werden.

Echinopsin ist nach M. Greshoff[1]) als ein krystallinisches, bitteres und giftiges Alkaloïd ($C_{11}H_9NO$) in Echinops, der „Kugeldiestel", vor Allem in den Samen in reichlichen Mengen enthalten. Dasselbe ist leicht löslich in Chloroform, in heissem Benzol und Wasser, dagegen schwer löslich in Aether. Es schmilzt bei 152° C., zeigt die allgemeinen Alkaloïdeigenschaften und giebt eine blutrothe Färbung mit Eisenchlorid. Die Giftwirkung ähnelt der einer Mischung von Brucin und Strychnin, das Herz wird jedoch stärker in Mitleidenschaft gezogen, als dies bei Strychnin der Fall ist.

Das Rothwerden der Physostigminsalze ist nach Gehe & Co.[2]) nicht nur auf die Zersetzung durch Licht und Luft zurückzuführen, sondern die Alkalinität des Glases spielt dabei auch eine erhebliche Rolle.

Ueber *Damascenin,* $C_9H_{11}NO_3$ berichtet H. Pommerehne[3]).

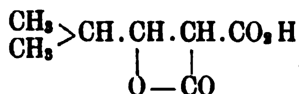
Neuere Arbeiten über Pilocarpin und Jaborandialkaloïde, über welche Jowett[4]) in der Londoner Chem. Society berichtete, bestätigen die von Merck[5]) verworfene Annahme von Petit und Polonowsky[6]), dass eine dem Pilocarpin isomere Base durch Erhitzen oder Einwirkung von Alkalien auf Pilocarpin entsteht. Diese isomere Base, welche Petit und Polonowski als Pilocarpidin bezeichnen, soll äusserst beständig sein und sich durch CH_2 von dem von Harnack und Merck früher beschriebenen Pilocarpidin

1) Nederl. Tijdschr. v. Pharm. 12 137. 2) Gehe u. Co., Frühjahrsbericht 1900. 3) Arch. d. Pharm. 1900, 531. 4) Pharm. Journ. 1900, No. 1050. 5) dies. Bericht 1898, 451. 6) ebenda 1897, 533.

unterscheiden. Jowett schlägt deshalb den Namen Isopilocarpin für dieselbe vor. Dieses im Allgemeinen dem Pilocarpin sehr ähnliche Isopilocarpin findet sich in den Jaborandiblättern und auch im Pilocarpinnitrat des Handels. Das von Merck beschriebene und in den Handel gebrachte Pilocarpidin konnte Verf. weder aus den ihm zugänglichen Jaborandiblättern, noch aus anderen Handelsmarken von Pilocarpidinnitrat gewinnen. Diese merkwürdige Thatsache findet ihre Erklärung aber wahrscheinlich dadurch, dass das Ausgangsmaterial für die Pilocarpinfabrikation, die Blätter von Pilocarpus Jaborandi, kaum mehr erhältlich sind. Ebenso wenig gelang es Jowett, ein dem sogen. Jaborin entsprechendes Alkaloïd aus den Jaborandiblättern des Handels zu isoliren. Die im Handel als Jaborin bezeichnete Base bestand aus einem Gemisch aus Isopilocarpin, Pilocarpidin und möglicherweise etwas Pilocarpin, sowie aus Farbstoff.

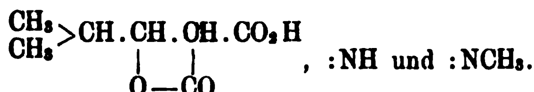
Ferner berichtete Jowett[1]) über *die charakteristischen Eigenschaften von Pilocarpinnitrat und -chlorhydrat.* Er stellte das Nitrat und Chlorhydrat des Pilocarpins rein dar und fand bei diesen Salzen die folgenden charakteristischen Eigenschaften: Pilocarpinnitrat. Weisse, luftbeständige Krystalle, welche in 6 bis 7 Theilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur sowie in 146 Theilen kalten Alkohols von 95 % löslich sind; in heissem Alkohol lösen sie sich langsam, in Aether oder Chloroform fast gar nicht. Beim Erhitzen in einer Kapillare schmilzt Pilocarpinnitrat bei 176—178° C., spec. Drehungsvermögen in wässeriger Lösung = + 81 bis + 83°. Beim Glühen hinterlässt das Salz keinen Rückstand. Die wässerige Lösung giebt mit Ammoniak oder mit Aetzalkalien keine Niederschläge (Unterschied von anderen Alkaloïden). — Pilocarpinchlorhydrat. Weisse, an feuchter Luft zerfliessliche Krystalle, in Wasser leicht löslich, löslich in 10 Theilen absolut. Alkohols, unlöslich in Aether und Chloroform. Der Schmelzpunkt des bei 100° C. getrockneten Salzes liegt bei 200 bis 204° C. Das specifische Drehungsvermögen in wässeriger Lösung = 90 bis 92°. Im Uebrigen verhält es sich wie das Nitrat.

Zur Erklärung der Constitution des Pilocarpins dürften neuere Arbeiten von D. Jowett[2]) beitragen, welche das weitere Studium des von diesem Forscher beschriebenen Isopilocarpins (siehe oben) bezweckten. Beim Schmelzen des Isopilocarpins mit Kali entsteht Isobuttersäure neben anderen, noch nicht näher studirten Säuren. Die Producte bei der Oxydation des Isopilocarpins mit Kaliumpermanganat sind neben Ammoniak und Methylamin Essigsäure und eine Säure von der Formel $C_7H_{10}O_4$. Diese Säure ist eine Lactonsäure, welcher wahrscheinlich die Formel zukommt:



1) Pharm. Journ. 1899, Juli. 2) Chem.-Ztg. 1900, 548.

Wird Isopilocarpinmethyljodid im zugeschmolzenen Rohre mit Kalilauge erhitzt, so bildet sich Methylamin; nach dem Erhitzen mit Silberhydroxyd entsteht eine neue Base: Methylisopilocarpin. Die Gruppe: NH muss sich im Isopilocarpin vorfinden, und da das andere Stickstoffatom stets Methylamin ergiebt, so muss also die Gruppe: NCH_3 vorhanden sein. Ohne eine Formel für Isopilocarpin vorzuschlagen, stellt Verfasser folgende Thatsachen fest: 1. Das optische Verhalten des Pilocarpins und des Isopilocarpins, sowie die bemerkenswerthe Stabilität der letzteren Base gegen Hitze, Alkalien und mannigfache Reagentien; 2. den nichtbasischen Charakter der Gruppe $:NCH_3$; 3. das Vorhandensein der Gruppen:



$$\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array}\!\!>CH.CH.OH.CO_2H \quad , \; :NH \text{ und } :NCH_3. \\ \qquad\qquad | \quad | \\ \qquad\qquad O-CO$$

Tenalgin. Unter dieser Bezeichnung wird nach Angabe von Crinon [1]) ein Gemisch der Alkaloïde der Arekanuss verstanden, welches als Bandwurmmittel für Hausthiere Anwendung findet.

6. *Glykoside und Bitterstoffe.*

Ein von der Glykose derivirendes neues Glykosid ist von B. Tollens [2]) erhalten worden, indem er Gemische von Glykose, 40-procentigem Formaldehyd, etwas Salzsäure und Essigsäure Monate lang stehen liess. Es konnte aus dem Product eine in feinen weissen Nädelchen krystallisirende Substanz isolirt werden, welche sich als eine Methylenglykose von der Formel $C_7H_{12}O_6 + \frac{1}{2}H_2O$ erwies. Dieselbe schmilzt bei 186—188°, ist rechtsdrehend, wirkt reducirend auf Fehling'sche Lösung und vergährt, im Gegensatze zu der Glykose, nicht mit Bierhefe. Verfasser hat versucht, auch in andere Glykosen Methylen einzuführen, diese Versuche sind indess bis jetzt erfolglos geblieben.

Oxydationsversuche mit Aloë-Emodin; von O. A. Oesterle [3]). Nach einer vorläufigen Mittheilung in den Ber. d. d. chem. Ges. hatte Seel gefunden, dass Aloïn bei der Oxydation mit der Caro'schen Säure ein Tetraoxymethylantrachinon liefert. Dieser rothe Körper löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit violettrother Farbe, mit Ammoniak giebt er eine Lösung, die in dicken Schichten roth, in dünnen dagegen blau erscheint. Diese Eigenschaften veranlassten den Verf., über Oxydationsversuche zu berichten, die er im Laufe dieses Jahres mit Aloë-Emodin ausgeführt hat, das durch Einwirkung von Salzsäure auf Aloïn erhalten wurde. Löst man 0,5 g Emodin in 80 cc concentrirter Schwefel-

1) Rev. des med. nouv. 1900.
2) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 1900, 2585.
3) Schweiz. Wochschr. f. Chem. und Pharm. 1900, S. 581.

säure, erwärmt die Lösung auf dem Dampfbade und fügt dann auf einmal 1,0—1,5 g Kaliumbichromat hinzu, so geht die Farbe der Lösung in ein intensives Blau über. Erwärmt man unter Umschütteln weiter, bis die blaue Farbe an Intensität nicht mehr zunimmt und giesst nach dem Erkalten in nicht zuviel Wasser, so scheiden sich schwarz-braune Flocken aus, die durch Absaugen auf einem Asbestfilter von der Schwefelsäure getrennt werden können. In Spiritus ist dieses Oxydationsproduct mit rother Farbe theilweise löslich. Von Alkalien und concentrirter Schwefelsäure wird es mit blauer Farbe gelöst. Zieht man das Oxydationsproduct mit siedendem Toluol oder Xylol aus, so scheiden sich beim Erkalten amorphe Flocken aus. Durch wiederholtes Ausscheidenlassen aus siedendem Toluol erhält man schliesslich einen rothgefärbten Körper, der unter dem Mikroskop eine körnige Structur zeigt. In Alkalien und concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit rein blauer Farbe. Lässt man die alkalische Lösung einige Tage stehen, so scheiden sich blaue Flocken aus und die Flüssigkeit wird farblos. Kocht man die Lösung in Toluol mit Thierkohle, so wird die rothgefärbte Flüssigkeit vollständig entfärbt. Ausser diesem Körper entstehen bei der Oxydation mit Chromsäure unter den genannten Bedingungen noch andere. So lässt sich z. B. dem Schwefelsäurefiltrat durch Aether ein rother Körper entziehen, der sich in Alkalien mit rother Farbe löst. Ausserdem enthält das Schwefelsäurefiltrat in äusserst geringer Menge eine in Wasser und Aether lösliche, in farblosen Krystallen krystallisirende Substanz (vielleicht Oxalsäure). Wie schon erwähnt, scheidet sich aus der Lösung der Oxydationsproducte in siedendem Toluol beim Erkalten ein Körper aus, der sich in Alkalien und Schwefelsäure blau löst. Versetzt man die Toluollauge mit Petroläther, so fällt ein amorphes Product aus, dass mit Alkalien eine violette Färbung giebt, und dampft man das Petroläthergemisch ab, so resultirt eine Substanz, die in Alkalien mit rother Farbe löslich ist. Die verschiedenen Oxydationsproducte vollständig von einander zu trennen, ist Verf. bis jetzt nicht gelungen, ebensowenig ist es ihm geglückt, die eine oder die andere Verbindung krystallisirt zu erhalten. Frangula-Emodin und Chrysophansäure liefern unter den gleichen Bedingungen eine blaue Lösung, Aloïn und Chrysarobin hingegen nicht.

Ueber Reduction des Aloë- und Frangula-Emodins. Wie Liebermann gezeigt hat, können Anthrachinonfarbstoffe durch Reduction in ganz schwach gelblich gefärbte Leukosubstanzen übergeführt werden.

Oesterle[1]) hat mit Aloë-Emodin und Frangula-Emodin ebenfalls diesbezügliche Versuche angestellt. Eine Lösung von 2 g Emodin in 100 cc Eisessig wurde mit Zinngraupen zum Sieden erhitzt und wiederholt mit kleinen Mengen conc. Salzsäure versetzt. Nach 3—4 Stunden war die dunkel gelbrothe Flüssig-

1) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1900, 237.

keit hellgelb. Der gelbe Niederschlag wurde abgesogen, ausgewaschen und getrocknet, durch wiederholte Umkrystallisation wurde derselbe dann gereinigt. — Löslichkeit der Krystalle: Aloë-Emodin, leichtlöslich in Benzol, Toluol, Eisessig, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Petroläther. — Frangula-Emodin, leichtlöslich in Alkohol, schwer löslich in Benzol, Eisessig, leichter löslich in siedendem Toluol. — Conc. Schwefelsäure: Aloë-Emodin wird mit intensiv grünlich-gelber Farbe gelöst, die beim Erhitzen dunkel-smaragdgrün wird. — Frangula-Emodin wird mit gelber Farbe gelöst, die Lösung zeigt schwach grüne Fluorescenz. — Conc. Kalilauge: Aloë-Emodin wird mit goldgelber Farbe gelöst, die Lösung fluorescirt grün, nach kurzer Zeit wird sie schmutzig roth. — Frangula-Emodin wird mit braungelber Farbe gelöst, die Lösung fluorescirt schwach grün und wird allmählich kirschroth. — Verd. Kalilauge: Aloë-Emodin wird grün fluorescirend gelöst, die Lösung wird nach mehreren Stunden an der Luft roth, dann scheiden sich violette Flocken aus und die darüber stehende Flüssigkeit wird farblos. — Frangula-Emodin wie bei conc. Kalilauge. — Ammoniak: Aloë-Emodin wird nicht gelöst in der Wärme und in der Kälte. — Frangula-Emodin wird schwer mit braunrother Farbe gelöst, die beim Verdünnen in Violett übergeht. — Barytwasser: Aloë-Emodin wie bei Ammoniak. — Frangula-Emodin wird zuerst gelb gelöst; die Lösung wird sehr rasch schmutzig-braunroth.

Eine *Untersuchung der Aloïne* durch Léger[1]) führte zu dem Ergebniss, dass das in der Kapaloë enthaltene Aloïn identisch ist mit dem Barbaloïn der Barbadosaloë; daneben aber enthält die Kapaloë noch ein Aloïn, welches von den bisher beschriebenen Aloïnen verschieden ist. Nach Klunge soll das Barbaloïn sich von anderen Aloïnen dadurch unterscheiden, dass es in wässeriger Lösung mit Kupfersulfat und Natriumchlorid eine kirschrothe Färbung giebt, welche beim Erhitzen oder bei Alkoholzusatz noch intensiver hervortritt. Wie Léger zeigt, ist diese Reaction nicht dem Barbaloïn eigenthümlich, vielmehr kommt dieselbe dem Isobarbaloïn zu, welches dem Barbaloïn sehr hartnäckig anhaftet.

Curangin, das Glykosid von Curanga amara Juss; von S. E. Boorsma[2]). Zwei Elementaranalysen des bei 100° getrockneten Curangaegenins lieferten 69,7 C, 8,98 H, bezw. 69,9 C und 9,01 H, was zu der Formel $C_{30}H_{47}O_7$ führt. Das Molekulargewicht ist 519. Die Bestimmung des Krystallwassers ergab zur obigen Formel 9,42 %, also $C_{30}H_{47}O_7 . 3H_2O$. Das amorphe Curangaegenin von W. G. Boorsma ergab nach der Elementaranalyse 61,9 C, 8,69 H, also die Formel $C_{31}H_{52}O_{11}$. Es können danach die beiden Stoffe nicht dieselben sein, da der Kohlenstoffgehalt in beiden zu sehr verschieden ist, um den Unterschied einer Verunreinigung

1) Compt. rend.

2) Nederl. Tijdschr. voor Pharm., Chemie en Toxicol., Dec. 1899, vergl. dies. Ber. 1899, 434.

zuschreiben zu können. Die physiologische Wirkung ist nicht toxisch. Es lag dem Verf. hauptsächlich daran, festzustellen, ob das Curangin ähnlich dem Digitalin ein Herzgift sei und als Arzneimittel Verwendung finden könne. Die an einem Frosche angestellten Versuche bestätigten, dass eine Wirkung auf die Herzthätigkeit ausgeschlossen ist.

Die Tannine und die Kilianische Digitalinreaction; von Brissemoret[1]). Die Kilianische Digitalinreaction — Auftreten einer rothvioletten Färbung, die auf die Schwefelsäureschicht beschränkt bleibt — wurde von Beitter ebenfalls bei der Chinagerbsäure und der Guaranagerbsäure beobachtet. Es war von vornherein sehr wahrscheinlich, dass auch andere Tannine unter den gleichen Bedingungen dieselbe Farbenreaction geben würden. Verfasser hat daraufhin 20 zu ganz verschiedenen Gruppen gehörende Tannine untersucht und die sog. Digitalinreaction bei der Kaffeesäure, Ratanhiagerbsäure, Kolagerbsäure, Rufigallussäure, Kaffeegerbsäure Chinagerbsäure, Guaranagerbsäure, Filixgerbsäure und Tormentillgerbsäure erhalten. Die Moringagerbsäure gab eine gelbgrüne, die Gallusgerbsäure eine gelbe, die Granatgerbsäure eine goldgelbe und die Katechugerbsäure eine braunviolette Farbenreaction. Die Untersuchung erstreckte sich nicht allein auf die Tannine selbst, sondern auch auf die verschiedenen galenischen Präparate, welche ein derartiges Tannoïd enthalten. Auf Grund einer Reihe von Thatsachen, die sich aus theoretischen Betrachtungen und experimentellen Untersuchungen ergeben, schliesst Verfasser, dass die von Kiliani angegebene Reaction keine specifische Digitalinreaction und auch nicht für eine bestimmte Gruppe charakteristisch sei, da die Reaction bei 2 Körpern von völlig verschiedener Constitution, der Rufigallussäure und dem Safrol ebenfalls eintritt. Schliesslich sei die Identificirung galenischer Präparate durch Farbenreactionen eine sehr unsichere Sache.

Adrian und Trillat[2]) haben aus den Rückständen der Bereitung von krystallisirtem Digitalin aus den Blättern von *Digitalis lutea* einen neuen Stoff gewonnen, der in schönen, gelben, seidenartigen, verfilzten Nadeln, die bei 217° schmelzen, krystallisirt. Ihm scheint die Formel $C_{16}H_{12}O_4$ zuzukommen. In Wasser, verdünnten Mineralsäuren und in Petroläther ist er unlöslich, dagegen besonders in der Wärme in Alkohol, Chloroform und Amylalkohol löslich. Es ist der Farbstoff der Pflanze, der jedoch keine starke färbende Wirkung hat. Von Säuren wird er nicht verändert; Alkalien lösen ihn mit schön rother Farbe. Von dem Digitaloflavon von Fleischer ist er verschieden.

Die wasserlöslichen, wirksamen Glykoside aus Frangula, Sagrada und Rhabarber; von Eugen Aweng[3]). Wie Verf. schon früher nachwies, enthalten obige Drogen zwei Gruppen wirksamer

1) Bull. des Sciences pharmakol. I, 49. 60.
2) Compt. rend. 129, 22. 3) Apoth.-Ztg. 1900, 537.

Bestandtheile, die in Wasser leicht löslichen primären Glykoside und die in Wasser schwer löslichen secundären Glykoside: beide Gruppen werden durch 70 %igen Weingeist aus der Droge vollständig gewonnen. Erschöpft man Frangularinde mit 70 %igem Weingeist, dampft die Kolatur auf dem Wasserbade zum dünnen Extracte, und nimmt letzteres mit kaltem Wasser auf, so lösen sich nur die primären Glykoside, die secundären scheiden sich als rothbraunes Pulver ab. In heissem Wasser würden sich die secundären Glykoside, besonders bei Gegenwart der primären, zum Theil auch auflösen und sich beim Abkühlen unvollständig wieder ausscheiden. Das Abfiltriren des feinpulverigen Niederschlages nimmt viel Zeit in Anspruch; ausserdem geht ein geringer Theil der primären Glykoside, scheinbar ohne Spaltung, beim Eindampfen in den schwerlöslichen Zustand über, und löst sich nicht in kaltem Wasser auf. Nimmt man, statt mit Wasser, das Extract mit kaltem, verdünntem wässerigen Ammoniak auf, säuert diese Lösung mit Essigsäure schwach an, so scheiden sich einerseits die secundären Glykoside grossflockig aus und lassen sich leicht abfiltriren, andererseits gehen die schwerlöslish gewordenen primären Glykoside wieder in den löslichen Zustand über und befinden sich im Filtrat. Die secundären Glykoside bilden ein Gemisch verschiedener Körper. Das Filtrat enthält das primäre Glykosid, die Frangulasäure Kublys. Kubly gewann seine Frangulasäure durch Erschöpfen der Rinde mit kaltem Wasser, Eindampfen der Kolatur zum Extracte, und Fällen mit absolutem Alkohol. Diese Frangulasäure enthält aber 30 bis 40 % fremde Körper, welche in verdünntem Alkohol unlöslich sind und sich ohne weiteres aus der wässerigen Lösung durch Alkoholzusatz fällen lassen: diese fremden Körper besitzen keine abführende Wirkung. Mit Alkohol gefällt sind sie merkwürdigerweise in Wasser fast unlöslich. In Natronlauge lösen sie sich mit schmutzig braunvioletter Farbe auf. Mit verdünntem Weingeist aus der Rinde gewonnen, ist die Frangulasäure schon fast rein; aus concentrirter wässeriger Lösung wird sie von absolutem Alkohol gefällt; getrocknet, lässt sie sich zu einem braungelben, hygroskopischen Pulver zerreiben; längeres Trocknen bei 80° bis 90° nimmt demselben die Hygroskopicität. Aus einem Gemische gleicher Theile Benzol und absoluten Alkohols lässt sie sich krystallisirt gewinnen. Bei längerem Erhitzen ihrer wässerigen Lösung scheidet sich die Frangulasäure, scheinbar ohne Spaltung, schwer löslich als gelbes Pulver ab; löst man dieses Pulver in verdünntem wässerigem Ammoniak und säuert die Lösung mit Essigsäure an, so bleibt sie wieder in Lösung. Barytwasser, bis zur alkalischen Reaction zur wässerigen Lösung der Frangulasäure zugesetzt, bewirkt keine Fällung. Ein Theil des Baryts wird gebunden und wird nun durch Kohlensäure nicht gefällt, wohl aber durch Schwefelsäure. Die fremden Körper, welche neben Frangulasäure im wässerigen Percolat der Rinde enthalten sind und welche in der rohen Frangulasäure Kublys

enthalten sind, werden durch Barytwasser gefällt. Die reine Frangulasäure röthet blaues Lackmuspapier sehr deutlich. Kubly reinigte seine rohe Frangulasäure durch Fällen der wässerigen Lösung mit viel Salzsäure; der Körper, der so erhalten wird, die reine Frangulasäure Kublys, ist schon ein secundäres Glykosid, durch partielle Hydrolyse von der eigentlichen primären Frangulasäure abgespaltet. In wässerigem verdünnten Ammoniak gelöst, scheidet er sich auf Zusatz von Essigsäure wieder aus, er löst sich wenig in Wasser, leicht in verdünntem Alkohol, schwer in absolutem Alkohol. Aweng hat diesen Körper schon früher als Pseudofrangulin bezeichnet. Kocht man die Frangulasäure zwei Stunden lang mit wässeriger 20 %iger Schwefelsäure (oder in verdünntem Alkohol mit 10 bis 16 %iger Schwefelsäure), so tritt Spaltung ein. Man erhält Zucker und zwei Spaltungsproducte in wechselnden Mengen. Den einen hat schon Verf. als Frangularhamnetin früher beschrieben. Das andere Spaltungsproduct hielt Verf. früher für Rhamnetin; jetzt aber hält er es für wahrscheinlicher, dass dieses vermeintliche Rhamnetin ein Zersetzungsproduct des oben geschilderten Frangularhamnetins ist. Die Frage, ob es sich wirklich hier um zwei Spaltungsproducte handelt, muss vorderhand noch offen bleiben. Ueber die secundären Glykoside der Frangularinde erwähnt Verf. folgendes: An Benzol geben dieselben etwa ein Drittel ab, nämlich Emodin, Chrysophansäure und Frangulin. Benzol mit absolutem Alkohol gemischt, nimmt ein weiteres Drittel auf, ein in Benzol unlösliches Glykosid, das beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure Emodin liefert. Schliesslich bleibt noch ein Drittel übrig, ein Körper, der in sämmtlichen Lösungsmitteln unlöslich ist, oder vielmehr unlöslich geworden ist, da er ja von 70 %igem Alkohol zuerst der Droge entnommen wurde. In Natronlauge löst sich dieser Körper mit violetter Farbe, er entspricht den früher vom Verfasser als Eisenemodin bezeichneten Körper. Er scheidet sich allmählich aus der alkoholischen Frangulatinctur ab.

Sagrada: Die Droge wurde mit 70 %igem Alkohol erschöpft, die Kolatur zum Extracte eingedampft, letzteres mit verdünntem wässerigen Ammoniak aufgenommen und die Lösung mit Essigsäure angesäuert. Das Filtrat enthält zwei primäre Glykoside, nämlich 1. Frangulasäure, welche sich in jeder Hinsicht genau verhält wie die Frangulasäure aus Frangula. 2. ein lösliches Glykosid, das beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Emodin abspaltet. Beide Glykoside lassen sich leicht mittelst 96 % Alkohol trennen. Die gemeinschaftliche Lösung beider Glykoside wird zum Extracte eingedampft und letzteres mit viel 96 %igem Alkohol durchgearbeitet; das Emodinglykosid wird gelöst, die Frangulasäure scheidet sich aus. Das Emodinglykosid bleibt nach Abdestilliren der alkoholischen Lösung zurück. Barytwasser fällt das Emodinglykosid aus seiner wässerigen Lösung fast vollständig. Auch Gelatinelösung und Formalin fällen, jedes für sich, das Emodinglykosid aus seiner wässerigen Lösung. Versetzt man die

wässerige, mit Essigsäure ungesäuerte Lösung mit Formalin und lässt acht Tage bei Zimmertemperatur stehen, so hat sich das Emodinglykosid ausgeschieden. Die Fällung ist in Alkohol und in Ammoniak löslich.

Rhabarber: Die Droge wurde ebenfalls mit 70 %igem Alkohol erschöpft. Die Kolatur auf dem Wasserbade zum Extract eingedampft, letzteres mit verdünntem wässerigen Ammoniak aufgenommen, und die Lösung mit Essigsäure angesäuert und filtrirt. Das Filtrat enthält zwei Glykoside, die gleichen wie Sagrada, nämlich Frangulasäure und Emodinglykosid. Beide lassen sich ebenfalls durch 96 %igen Alkohol trennen. Frangulasäure (aus Frangula, Sagrada und Rhabarber) liefert mit Ammoniak gelbe Lösungen, Emodinglykosid dagegen (aus Sagrada und Rhabarber) feurig himbeerrothe Lösungen.

Mit dem Namen *Fortoïn* bezeichnen die Vereinigten Chininfabriken Zimmer & Co. ein Kotoïnderivat, das Methylendikotoïn $CH_2(C_{14}H_{11}O_4)_2$, welches sie durch Einwirkung von Formaldehyd auf Kotoïn erhielten [1]).

Chemische Untersuchung von Kosin; von N. Schatz [2]). Das amorphe Kussin Merck ist nach der Methode von Paressi-Vee dargestellt. Im amorphen Kussin ist krystallinisches Kosin und Harz enthalten. Die Anwesenheit eines Glykosides im Kussin, wie dies Bredal annimmt, ist zweifelhaft. Krystallinisches Kosin kann aus dem amorphen Kussin erhalten werden: 1. durch Umkrystallisiren aus Eisessig oder Alkohol, 2. Behandlung des Präparates mit Aetzbaryt. Krystallinisches Kosin schmilzt bei 148° C. und hat die Formel $C_{23}H_{31}O_7$. Das Verhalten des amorphen Kosins zum krystallinischen Kosin wie eine Säure zum Anhydrid ist zweifelhaft. In Dosen von 0,008 g ruft weder amorphes noch krystallinisches Kosin bei Fröschen toxische Wirkungen hervor. Mit Ausnahme des Verhaltens gegen Eisenchlorid werden die in der Litteratur angegebenen Reactionen des krystallinischen Kosins bestätigt. Eine vom Verf. angegebene Darstellungsmethode des Kosotoxins ist bequemer als die von Leichsenring. 0,0078 g Kosotoxin hat auf Frösche keine toxische Wirkungen. Der Schmelzpunkt des Kosotoxins ist 76° C. und die Formel $C_{25}H_{33}O_8$. Aus einer Lösung von Kosotoxin in concentrirter Schwefelsäure scheidet Wasser rothe Flocken ab. Aetzbaryt zerlegt es in krystallinisches Kosin, flüchtige Säuren (Isobuttersäure?) und Akroleïn. Die Gerbstoffe der Kussoblüthe geben mit Eisenchlorid grüne Färbungen, keine blauen (Wittstein). Zu pharmaceutischen Zwecken wird ein Extractum spirituoso-aethereum Florum Kousso in Gelatinekapseln vorgeschlagen.

Anisaldehyd, ein charakteristisches Reagens für Pikrotoxin. Pikrotoxin, sowohl in Substanz, wie in verdünnten Lösungen von Chloroform, Alkohol und Wasser, welche jedoch auf dem Wasser-

1) dies. Bericht 1899, 434.
2) Farmaz. Journ. 1900, S. 81; durch Chem. Ztg. 1900, Rep. 260.

bad auf 80° C. erwärmt werden müssen, weist man nach St. Minovici[1]) folgendermaassen nach: In einem Glasschälchen wird das Pikrotoxin direct oder 2 bis 3 Tropfen einer Lösung desselben mit zwei Tropfen Schwefelsäure und nach einer Minute mit einem Tropfen einer 20 %igen Lösung von Anisaldehyd in absolutem Alkohol versetzt. In Substanz giebt das Pikrotoxin mit der Schwefelsäure eine deutliche Safranfärbung, auf Zusatz der Anisaldehydlösung umgeben sich die einzelnen Fragmente mit einer indigovioletten Zone, deren tiefe Färbung allmählich in Blau übergeht. Beim Erwärmen auf 80° giebt eine Lösung 1:2000 noch eine sehr tiefe, 1:5000 noch sichtbare Färbung von rothviolett bis blassroth.

Ueber das Plumierid, den Bitterstoff aus Plumiera lancifolia, theilte Franchimont[2]) mit, dass die beiden von Boorsma und E. Merck fast gleichzeitig isolirten Köper identisch sind, und dass der Schmelzpunktsunterschied — Merck's Körper schmilzt bei 158° C., Boorsma's überhaupt nicht — auf verschiedenem Wassergehalt beruhe. Das Plumierid krystallisirt gut, ist optisch activ, $[\alpha]_D = -106{,}4°$, der Schmelzpunkt des aus wässeriger Lösung krystallisirten Präparats 153°. Es wird durch Behandlung mit wasserfreiem Essigäther völlig wasserfrei erhalten. Beim Kochen mit 5 %iger Salzsäure scheidet sich eine amorphe, braune Masse ab, und die Lösung enthält Dextrose, welche krystallisirt erhalten und durch das Osazon identificirt werden kann. Durch längere Einwirkung von 10 %iger Natronlauge scheidet sich nach dem Ansäuern eine gut krystallisirende Säure ab, welche, ausser in heissem Wasser und Methylalkohol, fast unlöslich ist. Diese Säure dreht das polarisirte Licht stärker als Plumierid, hat keinen bitteren Geschmack und muss noch glykosidartig sein, da beim Kochen der wässerigen Lösung mit verdünnter Salzsäure Dextrose abgespalten wird. Die Frage, ob das bereits seit langem bekannte Agoniadin mit Plumierid identisch ist, soll durch weitere Versuche entschieden werden. Jedenfalls sind sie sich sehr ähnlich.

Eine Modification der von Tuson[3]) angegebenen Methode zur *Gewinnung von Ricinin* wurde von Evans[4]) angegeben. Er verwendet an Stelle von Alkohol siedendes Toluol zur Abscheidung des Ricinins aus dem Verdampfungsrückstande des wässerigen Extractes der Samen von Ricinus communis. Beim raschen Abkühlen der Toluollösung scheidet sich das Ricinin in kleinen, meist farblosen Prismen aus; dieselben liegen häufig kreuzweise übereinander und besitzen die Form von Wetzsteinen. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man das Ricinin in Form kleiner Plättchen, die oft zu Rosetten vereinigt sind. Das Ricinin schmilzt bei 193° C. Die Zusammensetzung dieses Körpers fand Evans in Uebereinstimmung mit Schulze der Formel $C_{12}H_{13}N_3O_{3}$

1) Ztschr. f. Unters. der Nahr.- u. Genussm. 1900, S. 687.
2) Chem. Ztg. 1899, Rep. 334.
3) Journ. Chem. Soc. 17, S. 195. 4) ebenda 22, S. 39.

entsprechend. Diese Formel stimmt allerdings nicht auf das Bromderivat. Letzteres wurde in langen, farblosen Krystallen vom Schmp. 230—232° C. gewonnen. Es ist wahrscheinlich, dass in dem Ricinin ein Säureamid oder ein Diureïd vorliegt. Das Ricinindibromid ist in ungefähr 200 Theilen 93 %igen Alkohols löslich, sowie in der gleichen Menge Wasser. Es krystallisirt aus verdünnten Lösungen in langen Nadeln, aus concentrirteren Lösungen scheidet es sich in Form von kurzen, seidenglänzenden, weissen Nädelchen aus. In heisser verdünnter oder concentrirter Salzsäure löst sich das Dibromid ebenfalls auf, scheidet sich aber beim Abkühlen der Lösung unverändert wieder ab. Durch Behandeln des Ricinins mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung und darauffolgendes Ansäuern mit Salzsäure werden seidenglänzende Krystalle vom Schmp, 279 bis 280° C. erhalten. Dieselben schwärzen sich vor dem Schmelzen. Die wässerige Lösung des Oxydationsproductes reagirt sauer auf Lackmus, auf Zusatz von Alkalien sowie von Silbernitrat wurden krystallisirte Salze erhalten. Die Säure enthielt Stickstoff, beim Verdunsten mit Salpetersäure und Befeuchten mit Ammoniak gab sie die charakteristische purpurrothe Farbe des Ricinins, jedoch in geringerem Grade.

Ueber Salicin und seine Spaltung. Piria beobachtete in gleicher Weise wie Braconnet die Abscheidung einer harzartigen Masse bei Erhitzen einer Salicinlösung mit verdünnten Säuren und belegte dieses Product mit dem Namen „Saliretin". Er fand ferner, dass die Saliretinbildung die Folge eines secundären Processes sei und durch die Einwirkung der Säure auf das gebildete Saligenin veranlasst würde. Das Saliretin ist dann von verschiedenen Seiten Gegenstand der Untersuchung gewesen und der Sammelname für eine Reihe von Producten geworden, welchen auf Grund elementar-analytischer Daten die verschiedensten Formeln gegeben sind. Aus diesen Formeln aber ergiebt sich nach A. Voswinkel[1]) ohne Weiteres, dass in dem Saliretin kein einheitlich zusammengesetztes Präparat vorliegt. Voswinkel fand denn auch, dass im Saliretin nicht ausschliesslich ein Verharzungsproduct des Saligenins vorliegt, sondern dass Traubenzucker, und zwar in chemisch gebundener Form mit dem Saligenin in dasselbe übergegangen ist Zur Reindarstellung fällte Vorfasser die Traubenzuckerverbindung aus ihrer alkoholischen Lösung durch Aether. Das traubenzuckerhaltige Product scheidet sich hierbei in fast farblosen Flocken ab, welche nach dem Trocknen im Vacuumexsiccator und Zerreiben ein nahezu weisses, lockeres Pulver bilden. Beim langsamen Verdunsten der äther-alkoholischen Mutterlauge beobachtete Verfasser das Auftreten von Krystallen; er hofft daher im Laufe der Zeit den Körper in dieser reinsten Form gewinnen zu können. Es wurde für denselben der Name Saligeninglykose gewählt. Die chemischen und physikalischen

1) Ber. d. D. Pharm. Ges. 1900, 2.

Constanten dieses Körpers konnten vorläufig mit absoluter Bestimmtheit nicht festgestellt werden.

Jowett[1]) berichtete über ein *Glykosid aus der Weidenrinde.* Es wurde aus der Rinde einer Salix-Art, welche als Schwarzweidenrinde gekauft war, gewonnen. Das *Salinigrin* $C_{13}H_{16}O_7$, wie es der Verf. nennt, ist eine weisse krystallinische Subtanz, die bei 195° schmilzt, in etwa 53 Theilen Wasser und 220 Theilen Alkohol löslich und linksdrehend ist. Es giebt mit Schwefelsäure eine farblose Lösung, während Salicin unter denselben Verhältnissen eine blutrothe Färbung hervorruft. Bei der Hydrolyse spaltet sich das Salinigrin in d-Glukose und m-Oxybenzaldehyd.

Die von Thaeter angegebene Methode zur *Bestimmung des Santonins,* welche derselbe etwas modificirt hatte[2]), wurde von Katz[3]) von Neuem einer Nachprüfung unterworfen. Verf. fand, dass die Methode auch jetzt noch unbrauchbar ist. Thaeter hat daraufhin seine Methode ebenfalls nachgeprüft und giebt derselben nun folgende Fassung[4]): 10 g contundirte Flores Cinae werden im Soxhletapparat 12 Stunden mit Aether extrahirt; das nach dem Abdampfen des Aethers erhaltene Extract und mit 5 g Aetzkalk und etwa 300 g Wasser eine Stunde lang unter Ergänzung des verdampfenden Wassers gekocht, abfiltrirt und noch mit Wasser nachgewaschen. Das erhaltene Filtrat wird bis zur schwach sauren Reaction mit Schwefelsäure versetzt, bis zur Santoninkrystallbildung erwärmt und dann 100 g Liquor Aluminii acetici zugefügt. Die Flüssigkeit wird zum Kochen gebracht und dann auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird fein gepulvert, mit 3 g Magnesiumoxyd gemischt, nochmals mit Wasser befeuchtet und rasch wieder zur Trockne gebracht. Nach möglichst feinem Pulverisiren der Masse wird dieselbe bei 105° getrocknet und dann mit wasser- und säurefreiem Aether während 5 Stunden der Extraction unterworfen.

Ueber die Verbreitung, Eigenschaften und Wirkungsweise der Saponine sprach E. Schaer[5]) auf der Versammlung der Schweiz. Naturforschenden Gesellschaft sich dahin aus: In den Kotyledonen der Rosskastanien finden sich bis 10 % eines Saponins, wodurch die Wirkung dieses „Waschmittels" erklärlich wird. In den Zygophyllaceen und Balanites wurde schon im Alterthum dieses „Fischgift" erkannt. Die Bassiasamen sind sehr reich an Saponin. Alle Saponine sind in kaltem und warmem Wasser leicht, dagegen relativ schwer in fast allen anderen gewöhnlichen Lösungsmitteln löslich, in Aether und Chloroform ganz unlöslich, dagegen löslich in Eisessig, Essigäther, Methyl- und Isobutylalkohol, sowie Chloralhydrat. Eine sehr charakteristische Farbenreaction wird erhalten durch Lösung eines Saponins in concentrirtem Chloralhydrat und nachherige sorgsame Ueberschichtung im Reagensglas auf concentrirte Schwefelsäure; die gelbe Zone wird nach einigen Stunden

1) Chem. Ztg. 1900, S. 352. 2) Archiv d. Pharm. 1899, 626. 3) ebenda 1900, 100. 4) ebenda 383. 5) Chem. Ztg. 1900.

purpurroth, schliesslich malvenviolett. Die Saponine sind sehr schwer dialysirbar, haben aber doch zum Theil krystallinischen Charakter, der möglicher Weise auf die Anwesenheit von Unreinigkeiten zurückzuführen ist. Das emulgirende und detergirende Verhalten hängt mit der Schaumbildung zusammen. und dieser Punkt bildet noch ein physikalisches Räthsel. In physiologischer Hinsicht sind die Sapotoxine Blutgifte und zwar schon in grossen Verdünnungen. Sie bewirken Herzstillstand und reizen in hohem Grade die Gedärme (Fischgifte).

Ursprung und gegenseitige Beziehungen der Strophantusglykoside. Die früher als Ersatz für Digitalin angepriesene Tinctura Strophanti ist seit längerer Zeit missliebig geworden, weil die Präparate ungleich starke, zuweilen gar keine Wirkung zeigten. F. Feist[1]) führt diese Verschiedenheit zurück auf den wechselnden Gehalt der relativ grossen Zahl von Strophantusarten an Strophantin, das aus dem grünen Samen von Strophantus Kombé erhalten und von Fraser untersucht worden ist, und Pseudo-(ψ-)Strophantin, welches von Arnaud, Kohn und Kulisch untersucht wurde, dessen Herkunft aber bisher nicht sicher festgestellt ist, zurück. Verf. hat beide Präparate zur Feststellung ihrer Eigenschaften genauer untersucht. Aus der Zusammenstellung sei hervorgehoben, dass Strophantin der Formel $C_{40}H_{66}O_{19}$, ψ-Strophantin der um 3 Mol. Wasser ärmeren $C_{40}H_{60}O_{16}$ entspricht. Beide Verbindungen enthalten eine Methoxylgruppe. Bei der Hydrolyse liefert Strophantin Strophantidin der Formel $C_{27}H_{38}O_7 + 2\,H_2O$, Pseudo-Strophantin dagegen ψ-Strophantidin der Formel $C_{27}O_{37}O_6 \,.\, CH_3$, d. h. den Methyläther einer Verbindung $C_{27}H_{37}O_7$, welche sich vom Strophantidin durch den Mindergehalt eines H-Atoms unterscheidet. Bezüglich der physiologischen Wirkung hat sich ergeben, dass ψ-Strophantin bei subcutaner Injection fast doppelt so stark wirkt als Strophantin. Neben Strophantidin und ψ-Strophantidin entstehen bei der Hydrolyse zwei Saccharobiosen und zwar aus Strophantin der Methyläther der Strophantobiose $C_{12}H_{21}O_{10} \,.\, CH_3$, aus ψ-Strophantin eine, noch nicht in reinem Zustande isolirte Biose $C_{12}H_{22}O_{11}$. In der ersteren wurde nach der Zeisel'schen Methode eine Methoxylgruppe nachgewiesen; bei der Destillation mit Schwefelsäure wurde im Destillat Methylfurfurol (nur dieses, aus einer Methylpentose entstanden), im Rückstand Lävulinsäure nachgewiesen. Mit grosser Wahrscheinlichkeit wurde festgestellt, dass bei der Hydrolyse der methylirten Strophantobiose neben Methylalkohol Rhamnose und d-Mannose entstehen. Ob die Methylgruppe mit der Hexose oder der Pentose verbunden ist, konnte nicht ermittelt werden.

---

1) Ber. d. D. Chem. Ges. 1900, 2063; vgl. Apoth. Ztg. 1900, 469, 477.

7. *Farbstoffe.*

Ueber die Anwendung einiger gewöhnlicher Pflanzenfarbstoffe in der mikroskopischen Färbungstechnik berichtete M. Claudius[1]).

Ueber Aloïnroth und Guajakolblau; von Schär[2]). Unter Hinweis auf die nahen Beziehungen und Analogieen, welche zwischen Aloïnroth und Guajakolblau namentlich hinsichtlich ihrer Bildung und ihres chemischen Charakters bestehen, sowie auf die theoretische Bedeutung des Verhaltens dieser Substanzen für die Lehre von der Oxydation, erörterte der Vortragende im Anschluss an bereits veröffentlichte Arbeiten die Entstehungsweise, Darstellung und chemische Natur der genannten Verbindungen, welche gewissermaassen als labile Oxydationsproducte zu betrachten sind. Das Aloïnroth entsteht als ein himbeer- bis purpurrother Farbstoff, der sich in reinem Wasser schwer, dagegen leicht in Alkohol, Methylalkohol, Ammoniak und concentrirte Chlorhydratlösung auflöst, auf sehr verschiedene Weise, namentlich durch Einwirkung von Kupfersalzen in Verbindung mit den verschiedensten Cyanverbindungen auf Aloïnlösung, sodann durch Oxydation dieser Lösungen mit metallischen Peroxyden, Permanganat, Jod u. s. w., mit Wasserstoffperoxyd und Platin oder Fermenten. Nach kurzer Zeit verwandelt sich das Aloïnroth, besonders in wässrigen Flüssigkeiten, in einen gelben, schwer löslichen Körper, der im Wesentlichen das s. Z. von Oesterle dargestellte, durch directe Oxydation von Aloïn mit Chromsäure erhaltene Alochrysin darstellt. Die Aloïnrothbildung lässt sich nach verschiedenen Richtungen als äusserst empfindliche Reaction verwerthen, so 1. zur Identificirung von Aloïn, 2. zum Nachweis kleinster Kupfermengen, z. B. in Drogen, wie Semen Strychni, 3. zur Auffindung kleiner Mengen verschiedener anorganischer und organischer Cyanverbindungen, 4. zur Erkennung fermentartiger Substanzen, wie Blutfarbstoff. — Was das Guajakolblau betrifft, so wurde unter Verweisung auf eine abgeschlossene, in der nächsten Zeit zur Veröffentlichung gelangende Dissertation von E. Paetzold im pharmaceutischen Institut zu Strassburg auf eine Bereitungsmethode des reinen Guajakolblau durch Oxydation von Guajakonsäurelösung in Chloroform mit Bleiperoxyd und Ausfällung mit Aether u. s. w. aufmerksam gemacht und das Verhalten zu Säuren und Alkalien besprochen, welchen Reagentien gegenüber das Guajakolblau äusserst unbeständig ist. Die Empfindlichkeit der mit Bildung von Guajakolblau verbundenen verschiedenen Reactionen auf Guajakharz, Kupfer, Cyanwasserstoff, Haloïdsalze, Blut und Fermente ist eine viel weitergehende, als bisher angenommen wurde.

---

1) Centralbl. f. Bacter. 1899, 579; Pharm. Centralh. 1900, 44.
2) Vortrag gehalten auf der Naturforscherversammlung zu Aachen 1900, d. Pharm. Centralh. 1900, S. 600.

Zur Constitution des Brasilins und Hämatoxylins; von Perkin jun. und Yates[1]).

Ueber die Verbreitung des Carotins im Pflanzenreiche berichtete Tine Tammes[2]). Das Carotin besitzt die Eigenthümlichkeit, dass es bei Behandlung mikroskopischer Schnitte mit alkoholischer Kalilauge oder verdünnten Säuren in den Zellen in charakteristischen Nadeln auskrystallisirt, welche beim Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure, Phenol und Bromwasser eine dunkelblaue Färbung annehmen. Es ist bekanntlich ein unzertrennlicher Begleiter des Chlorophylls. Die Untersuchung erstreckte sich auf eine grosse Anzahl der verschiedenartigsten gelb gefärbten Pflanzen und Pflanzentheile, wie herbstlich vergilbte Blätter, bei Lichtabschluss gezogene Keimlinge, Sprosse, Blüthen, Samen, Diatomeen, Algen u. a. Carotin wurde überall aufgefunden. Es spielt eine wichtige Rolle beim Assimilationsprocess. Doch kommt es nicht nur im Verein mit Chlorophyll vor, sondern es ist schon vor dessen Bildung und noch lange nach dem Verschwinden desselben vorhanden, wie an etiolirten Keimlingen und Herbstblättern nachgewiesen wurde. Es ist daher wahrscheinlich, dass das Carotin am Aufbau des Chlorophylls betheiligt ist. Die bisherigen Untersuchungen ergaben keinen Eisengehalt im Carotin. Die Zusammensetzung desselben ist wesentlich einfacher als diejenige des Chlorophylls.

Als *neues Derivat des Chlorophylls* hat L. Marchlewski[3]) das Phyllorubin beschrieben, welches erhalten wird, wenn man Phyllocyanin mit alkoholischer Kalilösung auf dem Sandbade eindampft, mit der Vorsicht, dass die Masse nicht zum Sieden kommt. Das Erhitzen wird unterbrochen, sobald eine Probe des grünen Rückstandes sich mit rein rothbrauner Farbe löst, worauf man letzteren mit Alkohol aufnimmt, Wasser zufügt, mit Essigsäure ansäuert und mit Aether extrahirt. Das Phyllorubin, das krystallisirt noch nicht erhalten wurde, löst sich in neutralen Lösungsmitteln mit rother, in Säuren mit prächtig grüner Farbe; von dem Phylloporphyrin unterscheidet es sich sehr wesentlich durch sein Spektrum.

Weitere Bemerkungen zur Chemie des Chlorophylls machten Marchlewski und Schunck[4]). Das Absorptionsspectrum des unveränderten Chlorophylls ist durch 3 Bänder zwischen den Linien B und F und durch 3 Bänder zwischen F und K β charakterisirt. Die bei rohen Blattextracten beobachteten Bänder werden sämmtlich durch das Chlorophyll, durch eine chemische Verbindung, hervorgebracht. Daraus folgern sie, dass in einer Lösung, die dieses Spectrum nicht zeigt, kein unverändertes Chlorophyll enthalten sein kann. Infolgedessen bestreiten die Verfasser, dass Hartley's „blaues Chlorophyll" unverändertes Chlorophyll sei, da

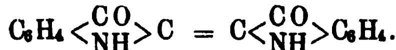
1) Chem. Ztg. 1900. 459.
2) Allgem. botan. Ztg. 1900, S. 205; d. Chem. Ztg. 1900, Rep.
3) Chem. Ztg. 1900, Rep. 110. 4) Chem. Ztg. 1900, 587.

das Spectrum ein ganz anderes sei und ausserdem mit Säuren nicht Phylloxanthin und Phyllocyanin, sondern Phyllotannin und dessen Derivate erhalten würden. Hartley's „gelbes Chlorophyll" sei ein Gemisch aus dem neben Chlorophyll und Xanthophyllkörpern vorhandenen Farbstoffe und den Gliedern der Xanthophyllgruppe. Nach der Entfernung der letzteren werde das „gelbe Chlorophyll" grün. In den rohen Blattextracten sind also zwei grüne Farbstoffe enthalten, das eigentliche Chlorophyll und ein anderer in geringer Menge. Dieser zweite Farbstoff zeigt rothe Fluorescenz und besitzt einen Absorptionsstreifen im Roth von grösserer Brechung, als der des eigentlichen Chlorophylls. Die Verfasser haben auch eine Methode angegeben, nach der das Chlorophyll fast frei von diesem grünen Farbstoffe und den Gliedern der Xanthophyllgruppe erhalten werden kann.

Krystallisirtes Indican lässt sich aus dem Kraute des Indigostrauches in Form spiessiger, farbloser Krystalle gewinnen, wenn man in folgender Weise verfährt: Man versetzt das wässrige Dekokt des Krautes mit Baryumhydroxyd, filtrirt und fällt den Ueberschuss an Baryumhydroxyd durch Einleiten von Kohlensäureanhydrid aus Das Filtrat vom ausgeschiedenen Baryumcarbonat dampft man zur Trockne ein, zieht den Rückstand mit Methylalkohol aus und setzt so viel Aether hinzu, als dadurch ein Niederschlag erzeugt wird, um die noch vorhandenen fremden Bestandtheile abzuscheiden. Die Lösung wird dann der Destillation unterworfen, und der Rückstand mit Wasser aufgenommen, aus welchem das Indican auskrystallisirt. Es krystallisirt mit 3 Mol. Krystallwasser, der Schmelzpunkt liegt bei 51° C. Bei 100° C. verwandeln sich die Krystalle in eine gummiartige Masse. Beim Trocknen über Schwefelsäure verliert das Indican sein Krystallwasser und schmilzt dann zwischen 100 und 102° C. Das Glykosid ist in Wasser, Aceton, sowie in Alkoholen löslich und besitzt bitteren Geschmack. Beim Durchleiten eines Luftstromes durch eine salzsaure Lösung des Indicans, welche etwas Eisenchlorid enthält, werden etwa 91% in Indigotin umgewandelt unter gleichzeitiger Bildung einer gewissen Menge von Indigrot[1]).

Ueber das Indican, seine Spaltung und das dabei wirkende Enzym; von Hagewinkel[2]).

Eine zusammenfassende Studie über *Indigo und seine Synthese* wurde von Arnold Voswinkel[3]) veröffentlicht. Ausgehend vom Acetylen erläutert der Verf. zunächst den Aufbau des Indigomoleküls:



$$C_6H_4<{CO \atop NH}>C = C<{CO \atop NH}>C_6H_4.$$

Des weiteren werden die bekannten Arbeiten von Baeyer und seinen Schülern, von Claisen und Schadwell, von Engler und Emerling, von Nencki und Heumann, sowie die vereinfachte Methode des letzteren, wie sie von der Badischen Anilin- und Sodafabrik verwendet wird, ausführlich beleuchtet. Zum Schluss

1) Scientif. Americ. 2) Chem. Ztg. 1900, 409.
3) Ber. d. D. Pharm. Ges. 1899, S. 174.

wird auf die Darstellung einer Reihe substituirter Indigos (Tolyl-, Xylyl-, Phenylmethylindigo, α- und β-Naphtylindigo), sowie auf die Ueberführung von Methylanthranilsäure bezw. Aethylenanthranilsäure oder von Anilidomalonsäureester mittelst der Kalischmelze in Indoxyl bezw. Indoxylcarbonsäure hingewiesen, auch bleibt die interessante, von Engler und Dorant beobachtete Indigobildung aus Benzyliden-o-nitroacetophenon unter Einwirkung der Sonnenstrahlen nicht unerwähnt. Der Verf. ist der Ansicht, dass die Errungenschaften auf dem Gebiete der Indigo-Synthese in kurzer Frist ähnliche Verhältnisse zeitigen werden, wie die künstliche Darstellung des Alizarins im Jahre 1868, welche der einst so blühenden Krappcultur in wenigen Jahren ein jähes Ende bereitete. „Auch der Indigopflanzer wird bald der Geschichte angehören."

Die künstliche Darstellung des Indigos. Nach dem deutschen Patent No. 105569 der Badischen Anilin- und Sodafabrik entstehen Leukoverbindungen des Indigos, wenn man mehrwerthige Alkohole der Fettreihe, z. B. Glycerin und seine Derivate, wie α-Chlorhydrin, Epichlorhydrin, Acetin, ferner Glykol, Mannit, Stärkearten, Cellulose, Sägemehl mit Anthranilsäure



$$C_6H_4<^{NH_2}_{COOH}$$

oder deren Salzen oder Estern bei Gegenwart von Aetzkali bei 250—300° zusammenschmilzt. Die Oxydation der so erhaltenen Leukoverbindungen zu Indigo erfolgt sodann in der alkalischen Lösung der Schmelze durch den athmosphärischen Sauerstoff oder in saurer Lösung durch Eisenchlorid usw.

Die färbenden Bestandtheile von Gerbstoffen untersuchte A. G. Perkin [1]). Der Farbstoff in den Blättern von Arctostaphylos Uva Ursi und Hämatoxylon campechianum ist Quercetin im Verein mit einem zweiten Körper, wahrscheinlich Myricetin, wodurch die Grünfärbung der alkalischen Lösung verursacht wird. In den Blättern von Hämatoxylon campechianum ist auch etwas Gallusgerbsäure enthalten. In den Blättern von Rhus metopium wurde Gallusgerbsäure, Myricetin und eine geringe Menge Quercetin nachgewiesen, während die Holztheile dieser Pflanze zum Unterschiede von Rhus cotinus und Rhus rhodonthema von Farbstoffen frei sind. Zur Trennung von Myricetin und Quercetin wurde die geringe Löslichkeit des Acetylmyricetins und Dibromquercetins mit Vortheil benutzt. Die Blätter von Robinia Pseudacacia enthalten einen schwach gefärbten Körper, das Akacetin, von der Zusammensetzung $C_{16}H_{12}O_5$, welches ein Acetylderivat der Formel $C_{16}H_{10}O_5(C_2H_3O)_2$ liefert. Letzteres bildet farblose Nadeln, die bei 195° C. schmelzen. Durch ätzende Alkalien wird aus dem Akacetin Phloroglucin, p-Hydroxybenzoësäure und wenig Protokatechusäure gebildet. Es enthält eine Methoxylgruppe; durch Eliminirung derselben gewinnt man aus dem Akacetin einen

1) Proceed. chem. Soc. 1900, S. 45.

Farbstoff von der Zusammensetzung $C_{15}H_{10}O_5$, welcher die Eigenschaften des Apigenins hat. Das Akacetin dürfte demnach als der Monomethylester des Apigenins anzusprechen sein. Die Blätter von Myrica Gale und Coriaria myrtifolia enthalten Myricetin bezw. Quercetin. Wenn auch vielfach eine gewisse Beziehung zwischen dem Gerbstoff und den Farbstoffen in der gleichen Pflanze obwaltet, so ist dies doch nicht die Regel; häufig sind derartige Beziehungen nicht vorhanden.

Untersuchungen von Karl G. Zwick[1]) *über den Farbstoff des Orlean* führten zu folgenden Schlüssen: Ein gelber Farbstoff (das sogenannte Orellin) ist im Orlean nicht enthalten. Zur Darstellung des reinen Orleanfarbstoffes (des Bixins) ist folgendes Verfahren zu empfehlen: Der Orlean wird auf dem Wasserbade unter gelegentlicher Zerschneidung der Brocken gut getrocknet. Nach dem Trocknen wird der Orlean fein gemahlen, das Pulver in einen Extractionsapparat gebracht und mit Chloroform am Rückflusskühler ausgezogen. Der nach dem Abdestilliren des Chloroforms verbleibende Rückstand wird auf dem Wasserbade möglichst ausgetrocknet, zerrieben und im Soxhletschen Apparat mit Ligroïn extrahirt, bis das Ligroïn nur noch blassgelb gefärbt abläuft. Der ungelöst bleibende Rückstand wird nach völliger Entfernung des Ligroïns so lange mit Chloroform im Soxhletschen Apparat extrahirt, bis das Chloroform farblos abläuft. Die aus der Chloroformlösung erhaltenen Krystalle werden gesammelt und zunächst an der Luft, dann auf dem Wasserbade getrocknet. Zur Reinigung werden sie wiederholt mit Ligroïn behandelt und aus Chloroform umkrystallisirt. Die Krystalle lassen sich auch aus Essigäther oder Eisessig erhalten. Sie schmelzen bei 189° C., sind bronceglänzend, von violettrother Farbe und nach der Formel $C_{28}H_{34}O_5$ zusammengesetzt. Die Formel wird bestätigt durch Darstellung von Bixin-Alkaliverbindungen, in welchen Bixin wie eine zweibasische Säure fungirt. Es ist im Bixin eine Methoxylgruppe vorhanden, die Gegenwart von Hydroxylgruppen konnte nicht nachgewiesen werden. Eine Constitutionsformel des Bixins lässt sich auf Grund der vorliegenden Ergebnisse noch nicht aufstellen.

Ueber den blauen Farbstoff des Bacillus pyocyaneus, das Pyocyanin berichtete G. W. Boland[2]).

Alizaringrün B, ein neuer Indicator; von J. Formánek[3]). Alizaringrün B von Dahl & Co. in Barmen, ein Farbstoff von saurem Charakter, gehört in die Gruppe der Oxazine und Thiazine und entsteht durch Einwirkung von β-Naphthochinonsulfosäure auf 2 Amido-, 1 naphthol-, 4 sulfosäure in alkalischer Lösung bei höherer Temperatur. Er bildet ein schwarzgrünes Pulver, welches sich in wenig Wasser ziemlich leicht mit schmutzig grüner Farbe

1) Archiv. d. Pharm. 1900, 58.
2) Centralbl. f. Bact. 1899, 897; Pharm. Centralh. 1900, 418.
3) Ztschr. f. anal. Chem. 1900, XXXIX, S. 99.

löst. In Aethylalkohol löst sich der Farbstoff mit fleischrother Farbe, jedoch weniger leicht als in Wasser. Setzt man zu einer sauren Flüssigkeit eine kleine Menge der Farbstofflösung und titrirt mit Lauge, so wird bei Erreichung des Neutralisationspunktes die schön rothe Lösung fleischroth und in dem Augenblick, in welchem in die Flüssigkeit ein geringer Ueberschuss von Lauge gelangt, wird die Lösung plötzlich grün. Dieselbe Erscheinung tritt auch umgekehrt ein, wenn man eine alkalische Flüssigkeit mit Säure titrirt. Wie bei allen Indicatoren ist die Empfindlichkeit um so geringer, je verdünnter die Lösung ist, welche zur Titration kommt. Sowie Lackmus und Azolitminsäure ist auch Alizaringrün B gegen Kohlensäure empfindlich, man muss also bei kohlensauren Salzen einen Ueberschuss von Säure anwenden, die Kohlensäure austreiben und zurücktitriren. Unsicher ist die Titration von sauren Lösungen bei Gegenwart von Ammonsalzen, Thonerdesalzen oder im allgemeinen bei Anwesenheit schwach basischer Mineralsalze; ähnlich verhält es sich bei Lackmus und Azolitminsäure. Papiere, getränkt mit der wässerigen Lösung von Alizaringrün B, oder mit einer durch Lauge rein grün gefärbten Lösung, eignen sich vortrefflich zum Tüpfeln, da der rothe Fleck im grünen Felde, oder umgekehrt der grüne Fleck im rothen Felde, sehr gut sichtbar ist.

Zur Kenntniss des Indicators Luteol; von W. Autenrieth[1]). Vor einiger Zeit hat Verf. das von ihm dargestellte Luteol als empfindliche Indicatorsubstanz für alkali- und acidimetrische Bestimmungen empfohlen. Da sich das Luteol inzwischen als Indicator bewährt hat, giebt Verf. noch einige Angaben über Darstellung, Eigenschaften und Verwendung dieser Substanz als Indicator, denen folgendes entnommen sei. Das Luteol, Oxychlordiphenylchinoxalin, krystallisirt in äusserst feinen, gelblich gefärbten Nädelchen, die bei 245° schmelzen und bei höherer Temperatur unzersetzt sublimiren. Es ist in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol schwer, in siedendem Alkohol, sowie in Aether und in Chloroform ziemlich leicht löslich. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit tiefrother Farbe gelöst und aus dieser Lösung durch viel Wasser wieder unverändert ausgeschieden; auch in concentrirter Salzsäure ist es in sehr geringer Menge löslich. Luteol ist demnach eine ganz schwache Base; von verdünnten Säuren wird es nicht mehr gelöst. Andererseits ist dasselbe als Phenol eine ziemlich stark saure Verbindung, wird von Kali- und Natronlauge, Ammoniak, Aetzkalk-, Aetzbaryt-, Alkalicarbonatlösung schon in der Kälte zu den entsprechenden Salzen gelöst und zwar mit intensiv gelber Farbe. Eine verdünnte Säure, im Ueberschuss zu diesen Lösungen gesetzt, scheidet das Luteol unter Entfärbung der Lösung als gelblich weissen Niederschlag wieder vollständig ab. Nur das reinste Luteol (E. Merck-Darmstadt) kann als Indicator gebraucht werden. Es empfiehlt

1) Chem. Ztg. 1900, S. 653.

sich, das Mercksche Präparat noch 1—2 Mal aus Alkohol umzukrystallisiren, indem man zu der Lösung des Luteols in kochend heissem Alkohol vorsichtig soviel Wasser giebt, dass eine schwache Opalescenz entsteht und dann ruhig stehen lässt. Als Indicatorflüssigkeit wendet man eine Lösung von Luteol in 500 Theilen reinem Alkohol an. Das Luteol ist nur dann als Indicator zu gebrauchen, wenn es die folgende Probe besteht. Bringt man in ein Erlenmeyer-Kölbchen, welches auf ein Stück weisses Papier gestellt wird, 50 cc destillirtes Wasser und 1 Tröpfchen n/10 Natronlauge, so muss sich diese Lösung auf Zusatz von 3—4 Tropfen der alkoholischen Luteollösung deutlich gelb färben; fügt man jetzt 2 Tröpfchen einer n/10 Säure hinzu, so muss vollständige Entfärbung eintreten. Es empfiehlt sich, das Auge in dieser Weise auf den Farbenumschlag einzuüben; auf jeden Fall darf nicht zuviel Luteollösung bei den Titrationen genommen werden.

Nach P. Gloers ist das Luteol namentlich bei der Titration von Ammoniak und Alkalicarbonaten zu empfehlen.

Patent-Blau L als Indicator für Hypochloritlösungen. Um in Bleichflüssigkeiten, welche aus Chlorkalk und Soda hergestellt sind, den Ueberschuss der Soda sowohl, wie den Rückstand derselben in der Unterlauge titrimetrisch festzustellen, benutzt man am besten den von den Höchster Farbwerken hergestellten wasserlöslichen Farbstoff „Patent-Blau L" als Indicator. Derselbe gehört in die Reihe der Triphenylmethanfarbstoffe, ist in neutraler und alkalischer Lösung blau, ein geringer Ueberschuss von Säure erzeugt eine grüne Färbung. Hypochloritlösungen werden mit einem Tropfen einer 1%igen Patent-Blau L-Lösung versetzt, schwach verdünnt und mit Normalsäure wie gewöhnlich titrirt. Andere Indicatoren, z. B. Methylorange, Lackmus, werden durch chlorhaltige Lösung zerstört[1]).

Ueber die Ursache der Farbenveränderung des Kongoroths durch Säuren; von St. Schimansky[2]). Versetzt man die wässerige Lösung des Kongoroths mit etwas überschüssiger Mineralsäure, so scheidet sich in bekannter Weise der Farbstoff in blauen, wasserunlöslichen Flocken aus. Filtrirt man dieselben ab und wäscht anhaltend mit Wasser aus, so tritt nach einiger Zeit die Erscheinung ein, dass das anfangs farblos ablaufende Filtrat sich schwach rosa färbt, der Niederschlag auf dem Filter allmählich von Tiefschwarzblau in Braunroth übergeht. Von nun ab löst sich derselbe bei weiterem Auswaschen mit rothbrauner Farbe und lässt sich schliesslich schon mit kaltem Wasser in Lösung bringen. Aus der Untersuchung scheint mit Sicherheit hervorzugehen, dass in dem blauen Derivat des Kongoroths nicht die freie Säure des Azofarbstoffes vorliegt, wie G. Schultz in seiner

1) Seifenfabrikant 1900, 127.
2) Mittheil. technol. Gew.-Mus. Wien 1900, S. 39, durch Chem. Ztg. 1900, Rep. 15.

„Chemie des Steinkohlentheers“ annimmt, sondern eine additionelle, sehr leicht zersetzliche Säureverbindung, aus der durch Waschen mit Wasser die Mineralsäure abgespalten wird Die freie Farbstoffsäure ist rothbraun und in Wasser löslich.

Zum Nachweis des Kalkgehaltes im Filtrirpapier kann nach P. Friedländer[1]) mit sehr gutem Erfolge *Chrompatentgrün A* benutzt werden. Fast alle Salicylsäureazofarbstoffe sind gegen Kalksalze empfindlich und Chrompatentgrün A giebt einen unlöslichen braunrothen bis braunvioletten Niederschlag, und zwar ist die Empfindlichkeit hier eine sehr grosse. Eine heisse, blaue Lösung des Farbstoffes zeigt auf kalkhaltigem Filtrirpapier eine deutliche rothe Zone am Rande der blauen; bei mit Säure extrahirtem Papiere tritt sie nicht auf.

Methylenblau als Schlafmittel. Bereits Bodoni beobachtete die beruhigende Wirkung, die Methylenblau bei Anfällen Geisteskranker ausübt, sobald dasselbe in Gaben von 0,1 in die Muskeln eingespritzt wird. In Folge dessen haben Valton und Wahl[2]) dieses Mittel auch bei Schlaflosigkeit Geisteskranker angewendet und sehr günstige Resultate erzielt. Verfasser verabreichten das Methylenblau in Kapseln à 0,25 g zwei Mal 1 Stück des Abends.

8. *Eiweissstoffe, Leimsubstanzen und Fermente.*

Ueber die Constitution der Eiweisskörper veröffentlichen Kossel und Kutscher[3]) neue Untersuchungsresultate. Es handelt sich dabei um die Frage, ob ebenso, wie den Protaminen nicht der gleiche Hexonkern zu Grunde liegt, auch bei den complexen Eiweisskörpern ähnliche Unterschiede sich zeigen. Zweitens sollte die Menge der basischen Spaltungsproducte festgestellt werden, um daraus das Molekularverhältniss der einzelnen Hexonbasen unter einander und das quantitative Verhältniss zwischen Hexonkern und den übrigen Gruppen des Eiweissmoleküls zu finden. Die Verfasser haben Protamine und Eiweisskörper im engeren Sinne untersucht. Die Gesammtmenge des Hexonbasenstickstoffs beträgt bei ersteren 88 bis 67,7 %, bei den letzteren 35 bis 6 % des Gesammtstickstoffs. Die Protamine zerfallen wieder in zwei Gruppen, von denen die eine, wie das Sturin, alle drei Hexonbasen, Arginin, Hystidin und Lysin, also einen „Trihexonkern“, enthält, während die andere nur einen Monohexonkern, aus Arginin bestehend, besitzen. Protamine mit Dihexonkernen sind nicht bekannt. In dem aus den Testikeln von Cyclopterus Lumpus dargestellten Protamin Cyclopterin hat sich, an den Hexonkern angefügt, Tyrosin gefunden. Daher giebt das Cyclopterin ausser der Biuret- auch die Millon'sche Reaction. Unter den Eiweisskörpern im engeren Sinne zeichnen sich die Histone

1) Färberztg. 1899, 357. 2) Répert. d. Pharm. 1899, 495.
3) Chem. Ztg. 1900, Rep. 261.

durch ihren Reichthum an Basenstickstoff aus. Von den übrigen Eiweisskörpern wurden die Proteïnstoffe des Weizenklebers und des Maiskornes untersucht. Die aus dem alkohollöslichen Theile des Weizenklebers und Maismehles isolirbaren Eiweissstoffe, Glutenfibrin, Mucedin, Gliadin und Zeïn, liefern bei der Spaltung durch Säuren kein Lysin; das in Alkohol unlösliche Glutencaseïn enthält diese Hexonbase. Die übrigen Eiweisskörper enthielten mit Ausnahme des Spongins, welches kein Histidin lieferte, alle drei Hexonbasen neben einander. Die Verfasser geben folgende Uebersicht:

Protamine: Monohexonkern (Arginin)
a) Agrosin-frei: Salmin, Clupeïn, Scombrin;
b) Agrosin-haltig: Cyclopterin.
Dihexonkern: Nicht bekannt.
Trihexonkern: Sturin (Agrosin-frei).
Complexe Eiweissstoffe: Nicht bekannt. a) Arginin und Histidin: Glutenfibrin, Mucedin, Gliadin, Zeïn; b) Arginin und Lysin: Spongin (?).
Histon: Caseïn, Fibrin, Fibrinpepton, Glutencaseïn, Leim, Elastin.

Darstellung von Körpern, welche die allen Eiweisskörpern gemeinsamen Reactionen zeigen. Das Verfahren besteht im wesentlichen darin, dass ein zur Klasse der Phenole gehöriger Körper oder ein Gemenge mehrerer solcher Körper mittelst Phosphoroxychlorid oder Phosphorpentachlorid oder Phosphorpentaoxyd oder Phosphorsulfochlorid oder Phosphorsäuren oder Salzsäure mit einer Amidosäure oder einem Gemenge verschiedener Amidosäuren condensirt werden. Die Amidosäuren werden in der Regel zu gleichen Theilen gemengt, das condensirende Agens wird in drei- bis sechsfacher Gewichtsmenge einer Amidosäure und Phenol in zwei- bis fünffacher Gewichtsmenge einer Amidosäure zugesetzt; ein Ueberschuss an Phenol schadet nicht, da er beim nachträglichen Fällen mit Alkohol ausgewaschen wird. Beispielsweise werden ungefähr 20 g Phenol geschmolzen und annähernd dieselbe Gewichtsmenge Amidoessigsäure zugesetzt, dem Gemenge langsam 60 bis 120 g Phosphoroxychlorid beigefügt und so lange langsam und vorsichtig erhitzt, bis Proben des Reactionsgemisches, mit Wasser verdünnt und durch Zusatz von Kali- oder Natronlauge alkalisch gemacht, mit Kupfersulfatlösung die bekannte Biuretreaction in intensiver Weise zeigen. Der aus dem Producte isolirte freie synthetische Körper giebt die allen Peptonen und Albumosen charakteristischen Färbungs- und Fällungsreactionen und die analytisch gefundenen Zahlen von C, N, H, O liegen in den Grenzen der für die Peptone und Albumosen gefundenen Zahlen. Dr. Lilienfeldt & Co., Wien. D. R.-P. No. 112975[1]).

Eine neue allgemeine Reaction auf Eiweissstoffe besteht nach Lidow[2]) darin, dass fast sofort eine braune Färbung entsteht, wenn man die Lösung einer Proteïnsubstanz mit Silbernitrat und geringem Aetzkaliüberschuss schwach erwärmt. Sie nimmt all-

1) Ztschr. f. angew. Chem. 1900, S. 778.
2) Chem. Ztg. 1899, 997.

mählich an Intensität zu bis zur intensiven Zimmtfarbe. Beim längeren Aufbewahren erscheint in einigen Fällen an den Gefässwänden ein metallischer Silberbelag, meist jedoch tritt keine Veränderung ein. Die Zunahme der Intensität der Färbung steht im Verhältnisse mit der Abnahme des Volumens des durch das Aetzkali sich abscheidenden Silberoxydniederschlags. Es ist daraus zu folgern, dass das Silberoxyd allmählich zu metallischem Silber reducirt und dann gelöst wird. In dieser Richtung geprüft wurden: Albumin, Caseïn, Legumin, Globulin, Vitellin, Mucin, Chondrin, Kleber, Fibrin, Pflanzenfibrin, Keratin, Spongin, Gelatine, Elastin, Hämoglobin, Wolle, Seidenfibroïn und Myosin.

Jod als Reagens auf Eiweiss. Fügt man zu einer Eiweisslösung einige Tropfen Jodlösung und erhitzt, so bildet sich ein farbloses Gerinnsel. Nach den Versuchen von Marcel Monier[1]) kann man auch in anderer Weise verfahren. Man giebt zu Stärke, die mit etwas Wasser angerührt ist, einige Tropfen Jodlösung, so erscheint beim Erwärmen die bekannte violette Färbung. Versetzt man jedoch die Mischung von Stärke und Jod mit einer Eiweisslösung und erwärmt, so findet sofortige Entfärbung statt. Beide Reactionen sind äusserst empfindlich.

Die Bestimmung der Eiweissstoffe im Blutserum von G. Patein[2]). Man unterscheidet im Blutserum drei verschiedene Eiweissstoffe: 1. Durch Essigsäure fällbares Albumin, 2. Serin, 3. Serumglobulin. — Versetzt man das mit dem 9fachen Volumen Wasser verdünnte Serum mit soviel 10%iger Essigsäure, bis eine schwache, aber deutliche saure Reaction eingetreten ist, so entsteht innerhalb 24 Stunden ein weisser Niederschlag, den man durch Dekanthiren der überstehenden, klaren Flüssigkeit und mehrfach wiederholtes Waschen mit schwach angesäuertem Wasser vom anhängenden Serin und Globulin befreit. Der gereinigte Niederschlag löst sich in Essigsäure, Soda- und Natriumphosphatlösung, ist dagegen unlöslich in concentrirter Kochsalzlauge. Durch dieses Verhalten charakterisirt sich diese Substanz als Alkalialbumin; sie wird vom Verf. „Alkaliseralbumin“ genannt. Man kann letzteres direct bestimmen, indem man 100 cc Serum in der eben angegebenen Weise behandelt, den gereinigten Niederschlag in ungefähr 60 cc mit Essigsäure angesäuerten Wassers löst, zur Lösung 1—2 g Natriumsulfat oder Kochsalz hinzusetzt, zum Sieden erhitzt und das abgeschiedene Albumin in üblicher Weise zur Wägung bringt. Im Mittel fand Verf. 2,5 g Alkaliseralbumin im Liter Menschenblutserum. Im allgemeinen wird dagegen die Bestimmung auf indirectem Wege ausgeführt, indem man zuerst den Gesammteiweissgehalt und dann in dem vom Alkaliseralbumin befreiten Serum die Summe des Serins und Globulins bestimmt. Die Differenz giebt die Menge des Alkaliseralbumins an. Zur Bestimmung des Gesammteiweissgehaltes werden

1) Rép. de Pharm. 1900, 73.
2) Journ. de Pharm. et de Chim. (6) 10, 244—249.

10 cc Serum auf 100 cc verdünnt, mit 10%iger Essigsäure eben angesäuert, mit 2 g Natriumsulfat versetzt und zum Sieden erhitzt. Das Koagulum wird auf einem tarirten Filter gesammelt, mit siedendem Wasser, Alkohol und Aether gewaschen, getrocknet und gewogen. Im Mittel fand Verf. 77,5 g pro Liter oder 75,4 g pro Kilogramm Serum. — Um die Summe des Serins und Globulins zu bestimmen, entfernt man zunächst aus dem mit der 9fachen Menge Wasser verdünnten Serum in der oben beschriebenen Weise das Alkaliseralbumin, erhitzt das Filtrat zum Sieden und wägt das entstandene Koagulum. Gewisse Schwierigkeiten bereitet es, den richtigen Aciditätsgrad zu treffen. Genügt die zugesetzte Säuremenge nicht, so ist die Fällung unvollständig, ist dagegen zuviel Säure zugesetzt, so löst sich der Niederschlag wieder auf. Gefunden wurden im Mittel 75 g Serin + Globulin pro Liter oder 72,95 g pro Kilogramm Serum. Das Globulin bestimmt Verf. nach dem von ihm etwas modificirten Hammarsten'schen Verfahren. Diese Modification besteht darin, dass man das Serin direct bestimmt und das Globulin aus der Differenz berechnet. Das mit der 9fachen Menge Wasser verdünnte Serum wird in üblicher Weise vom Alkaliseralbumin befreit, 100 cc des Filtrats (= 10 cc des ursprünglichen Serums) in einem graduirten 250 cc-Cylinder mit Magnesiumsulfat gesättigt und die Masse einige Zeit sich selbst überlassen. Man liest das Volumen der Flüssigkeit ab (durchschnittlich 147—148 cc), filtrirt die Hälfte ab (= 5 cc des ursprünglichen Serums), säuert mit Essigsäure an und bestimmt das Serin durch Koaguliren in der Siedehitze. Das Magnesiumsulfat wird aus dem Koagulum durch siedendes Wasser ausgewaschen. Gefunden wurden 46,3 g Serin pro Liter oder 45,03 g pro Kilogramm Serum. Hieraus ergiebt sich als Differenz (72,95 Serin + Globulin —45,03 Serin =) 27,92 g Globulin pro Kilogramm Serum. — Zum Schluss bemerkt Verf., dass sich nach seinen Beobachtungen das Alkaliseralbumin im Urin zu lösen vermag und dabei einige Veränderungen in seinen Eigenschaften erleidet. Verf. wird auf diesen Gegenstand noch später zurückkommen.

Gewinnung von entfärbtem Eiweiss aus Blut. Das Blut wird mit Wasser verdünnt und sodann ohne vorherige Erwärmung mit Kaliumpermanganatlösung unter Umrühren vermischt, bis sich das Oxydationsmittel an allen Stellen der Flüssigkeit in gleichmässiger Vertheilung befindet. Die Kaliumpermanganatlösung soll die katalytische Wirkung des Blutes aufheben. Hierauf wird in der Kälte ganz allmählich verdünnte Schwefelsäure im Ueberschuss zugesetzt, und das nach der Koagulation entstandene Reactionsproduct bei gewöhnlicher Lufttemperatur mit saurem, schwefligsaurem Natron, schwefliger Säure oder anderen Reductionsmitteln behandelt. Das milchweissse Eiweiss sammelt sich am Boden der farblosen Flüssigkeit, wird gewaschen, abgepresst und getrocknet. D. R.-P. 114412, Dr. W. Holtschmidt-Bonn[1]).

1) Chem. Ztg. 1900, S. 954.

Darstellung von Eiweissstoffen aus Hefe. D. R.-P. No. 111915 für Carl Dormeyer in Stettin. Man erhitzt die Hefe auf etwa 91°, worauf die flüssige Masse, die aus coagulirtem Eiweiss und Zellmembranen einerseits und aus einer Lösung von Extractivstoffen und phosphorsaurem Kali andererseits besteht, abgepresst und mit Wasser ausgelaugt wird. Der von schädlichen Beimengungen befreite, aus coagulirten Eiweissstoffen bestehende Rückstand wird nun der Einwirkung gespannter Wasserdämpfe unterworfen, wodurch die Eiweisskörper in die nicht coagulirbare Form übergeführt werden.

Die Wirkung des Austrocknens auf die Gerinnbarkeit des Eiweisses. Von J. Bretland Farmer[1]). Jodin machte 1890 in den „Comptes rendus" eine Mittheilung über den Einfluss hoher Temperaturen auf die Keimfähigkeit von Erbsen und Kressesamen. Wenn sie einer Hitze von 98° ausgesetzt waren, wurden alle getödtet. Waren sie aber vorher sorgfältig getrocknet worden, so keimten nach der Erhitzung 30% von den Erbsen und 60% von dem Kressesamen. Von diesem Versuche ausgehend hat der Verf. die Wirkung der Austrocknung auf Albumine studirt und sich als Object das Hühnereiweiss ausgewählt. Seiner Zusammensetzung nach ist es jedenfalls viel einfacher gebaut, als die Körper im Plasma der Samen, für Versuche ist es aber am besten geeignet, weil seine Coagulationstemperatur einigermassen constant ist. Allerdings treten auch hier bei Präparaten aus verschiedenen Eiern Verschiedenheiten auf. Bei einem Eiweiss aus frischen Eiern erscheint die eigenthümliche Opalescenz, die der Coagulation vorangeht, bei 60° C, die völlige Gerinnung bei 64°, bei andern sind die Temperaturen aber entsprechend 65,5° und 68°. Das getrocknete Eiweiss von Merck in Darmstadt, das der Verf. gewöhnlich benutzte, begann und vollendete die Gerinnung innerhalb der Grenzen von 60 bis 63°. Wenn nun dieses Eiweiss unter luftdichtem Verschluss zwei oder drei Stunden auf 80° erhitzt wurde, so genügte die in ihm vorhandene Feuchtigkeit dazu, seine Eigenschaften von Grund aus zu ändern. Es wurde völlig unlöslich in Wasser. Ganz anders verhielt es sich aber, sobald es vorher vorsichtig bei einer Temperatur von 52—55° C getrocknet war. Es verlor dann den glänzenden lackartigen Schein und zerfiel zu einer krümeligen Masse. Wenn es in einer Trockenflasche dreizehn Stunden erhitzt wurde, so konnte die Temperatur von 100° bis auf 110° gesteigert werden, ohne dass es sich später von nicht erhitztem Material unterschied. Es machte dabei nichts aus, ob die Erhitzung schnell oder langsam geschah. Merkwürdig ist die Veränderung, die durch einen vorübergehenden Zutritt der Luft während der Erhitzung hervorgerufen wird. Die geringe Menge Wasserdampf, die so hinzutritt, verwandelt das Eiweiss in eine Art Alkalialbumen. Die Lösung ist dann auch bei 90° nicht mehr coagulirbar, sondern zeigt nur eine milchige Opalescenz; wenn aber eine Spur von Essigsäure

1) Proceedings of the Royal Society. London. Vol. LXVI, 1900.

dazu gesetzt wird, gerinnt sie wieder bei 60—62°. Durch völlige Wasserentziehung wird das Eiweiss also, wie der Verf. sich ausdrückt, in einen „statischen“ Zustand versetzt, in einen Zustand molekularer oder micellarer Starrheit, in dem chemische Veränderungen ausgeschlossen sind. Es liegt nahe, im Anschluss an diese Erfahrungen namentlich auf das Verhalten mancher Sporen, z. B. der gewisser Bacterien, hinzuweisen. Nach dem Abschluss seiner Versuche bekam der Verf. von Merck auch vegetabilisches Eiweiss. Es vorhielt sich gegen Hitze genau so wie die Präparate animalischen Ursprungs; nur liess es sich leichter trocknen (bei 40°).

Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Eiweiss. Nach umfangreichen Arbeiten von Fr. Schulz[1]) entsteht bei der Oxydation des Eiereiweisses mittelst H_2O_2 ein neuer Körper, Oxyproteïn, von dem allgemeinen Charakter der Oxyprotsulfonsäure. Die früher beobachtete Bildung von Pepton durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Eiweiss ist nach des Verf. Erfahrungen keine reine Wirkung des H_2O_2, sondern beruht darauf, dass das H_2O_2, die hydrolysirende Wirkung von Säuren, bezw. Alkalien unterstützt und verstärkt.

Seine Untersuchungen über die Einwirkung verdünnter Säuren, Alkohol und des Erwärmens auf Albumin theilte A. Panormow in der kaiserl. Akademie der Wissenschaften in St. Petersburg mit. Dem Albumin wird die empirische Formel $C_{144}H_{225}N_{37}S_2O_{50}$ gegeben. Bei Einwirkung verdünnter Säuren werden Verbindungen erzeugt mit verschiedenen Mengen Säure. Das Derivat der Chlorwasserstoffsäure hat die Formel Alb. 3 HCl, das Bromwasserstoffderivat Alb. 5 HBr; das Phosphorsäurederivat Alb. 2 H_3PO_4. Neben dieser Reaction geht bei der Einwirkung der Säure auch noch eine Poly- oder Depolymerisation des Albumins nicht nur beim Erwärmen, sondern auch bei Zimmertemperatur vor sich. Das Auftreten von Niederschlägen in wässrigen Lösungen von Albumin beim Erhitzen und beim Zusatz von Methyl- oder Aethylalkohol wird gleichfalls als Poly- oder Depolymerisation des Albumins angesehen.

Zur Zuckerabspaltung aus Eiweiss. J. Wohlgemuth[2]) konnte aus verschiedenen Eiweisskörpern, welche nach dieser Richtung hin noch nicht geprüft waren, durch Kochen mit 6- bis 10%iger Salzsäure die ihnen anhaftende Zuckergruppe abspalten. Im Pflanzeneiweiss wurde ein Zucker der d-Mannit-Reihe, im Milchalbumin eine Hexose, im Nucleoproteïd eine Pentose nachgewiesen.

D. Vitali hat bereits vor langen Jahren *das Vorhandensein kleiner Mengen Alkohol in gefaultem Eiweiss* nachgewiesen; er glaubte damals die Entstehung desselben aus der in den Eiern enthaltenen geringen Menge Glykose annehmen zu müssen. Nunmehr konnte er durch neue, mit Pferdefleisch angestellte Versuche

1) Ztschr. f. physiol. Chem. XXIX, 1.
2) Berl. klin. Wochenschr. 1900.

den Beweis erbringen, dass auch reine kohlenhydratfreie Proteïnstoffe bei der Fäulniss geringe Mengen Alkohol liefern. Bei der Fäulniss der Proteïnstoffe ist eine saure und eine darauffolgende alkalische Periode zu unterscheiden; die Bildung des Alkohols erfolgt in der zweiten Periode[1]).

Zur Darstellung von Liquor Ferri albuminati bemerkte Verheiden[2]), dass derselbe sich mit Vortheil unter Anwendung des flüssigen Eiweisses frischer Eier herstellen lasse. Besonderes Augenmerk muss seiner Erfahrung nach auch darauf verwendet werden, dass die Oxychloridflüssigkeit nicht zu alt ist. Auch für das Auswaschen des Niederschlages gab Verf. praktische Rathschläge.

Bestimmung des Eisengehaltes in Liquor Ferri albuminati. O. Linde[3]) unterwarf die zahlreichen Verfahren zur Bestimmung des Eisengehaltes in Liquor Ferri album. einer Kritik auf Grund vergleichender chemischer Nachprüfungen der in der Literatur angegebenen Verfahren. Nach seiner Ansicht ist das von Lüttke angegebene Verfahren das beste, einfachste, bequemste und den anderen Eisenbestimmungsmethoden des Arzneibuches am besten entsprechende. Aber nach seinen Ergebnissen ist auch diese Methode nicht ganz einwandsfrei. In der nach letzterer erhaltenen Eisenlösung ist eine beträchtliche Menge freier Salzsäure vorhanden. Dieselbe wird durch Kaliumpermanganat oxydirt, es entsteht Chlor, welches aus dem Jodkalium eine entsprechende Menge Jod frei macht. Linde empfiehlt, um diese Fehlerquelle zu vermeiden, an Stelle der Salzsäure verdünnte Schwefelsäure anzuwenden. Derselbe weist ferner darauf hin, dass die jodometrische Eisenbestimmung nur dann genaue Resultate ergiebt, wenn die freie Säure enthaltende Flüssigkeitsmenge auf ein gewisses Maass höchstens 50 cc beschränkt ist; der Jodkaliumzusatz wiederum darf nicht zu gering sein, die Flüssigkeit muss einer mindestens 5 proc. Jodkaliumlösung entsprechen. Zweckmässig lässt man dann das Gemisch eine Stunde lang vor Licht geschützt stehen. Es empfiehlt sich ferner, statt der sonst angewandten $^1/_{10}$-normalen Lösung die $^1/_{100}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung zu verwenden, da die Fehlerquelle dadurch bedeutend geringer wird, dieselbe zu der jodhaltigen Flüssigkeit nur in geringem Ueberschuss zufliessen zu lassen, dann Stärkelösung hinzuzufügen und nun mit $^1/_{100}$-Normal-Jodlösung zurückzutitriren. Die von Linde modificirte Lüttke'sche Methode ist demnach folgendermaassen: 20 g Liquor Ferri albuminati werden in einem 100 cc Kölbchen mit 20 cc Wasser und 30 cc verdünnter Schwefelsäure (1 + 5) gemischt. Das Ganze wird auf dem Wasserbade erhitzt, bis der zunächst braune Niederschlag weisslich geworden ist, nach dem Erkalten zu 100 cc aufgefüllt und durchgeschüttelt. Von dem Filtrate dieser Flüssigkeit werden 20 cc tropfenweise mit Kaliumpermanganatlösung bis zur vor-

1) Boll. chim. farmac. 38, 724. Chem.-Ztg. 1900, Rep. 13.
2) Pharm. Ztg. 1900, 14. 3) Apoth.-Ztg. 1900, 422—424.

übergehend bleibenden Röthung versetzt und nach völliger Entfärbung, welche nöthigenfalls durch einige Tropfen Alkohol zu bewirken ist, mit 2,5 bis 3 g Jodkalium in einem mit eingeriebenem Glasstöpsel versehenen Gefässe bei gewöhnlicher Temperatur eine Stunde lang stehen gelassen. Es müssen nun zur Bindung des ausgeschiedenen Jods 2,7 bis 2,8 cc $^1/_{10}$ Normal-Natriumthiosulfatlösung, entsprechend einem Eisengehalt von 0,378 bis 0,392 %, verbraucht werden.

Darstellung von Ichthyoleiweissverbindungen (Ichthalbin etc.). Das vorliegende Verfahren betrifft die Darstellung von geruch- und geschmacklosen Verbindungen, die Eiweiss, eine Base und ein sulfonirtes Product eines schwefelhaltigen Kohlenwasserstoffes, wie Ichthyolsulfonsäure, Petrosulfol, Thiol etc. enthalten. Man erhält diese Verbindungen, indem man bei gewöhnlicher Temperatur ein Alkalisalz, z. B. Ammoniumchlorid in die gemischten Lösungen von Eiweiss und einem der erwähnten sulfonirten Producte bringt. Der erhaltene Niederschlag ist löslich in Wasser, er wird aber in Wasser oder anderen Lösungsmitteln unlöslich durch Erhitzen mit überschüssigem Alkalisalz. Wenn Alkalien oder Metallsalze der sulfonirten Verbindungen angewandt werden, oder wenn Erdalkali- oder Metallsalze zusammen mit Alkalisalzen der sulfonirten Körper benutzt werden, so entstehen auch ohne Erhitzen unlösliche Producte. Engl. Pat. 14388, L. O. Helmers, Hamburg[1]).

Jodol-Eiweissverbindungen. Man versetzt eine Eiweisslösung mit Jodol, das in verdünnter Natronlauge gelöst ist und neutralisirt sofort mittelst Salzsäure. Das sich nun ausscheidende Jodoleiweiss wird abfiltrirt, ausgewaschen, abgepresst, getrocknet und gepulvert. Dieses Pulver ist schwach gelblich gefärbt, geruch- und geschmacklos; in den üblichen Lösungsmitteln ist es unlöslich, es löst sich nur in verdünnten Alkalien auf. Die neue Verbindung soll als innerliches Arzneimittel dienen. D. R.-P. 108904. Kalle & Co., Biebrich a. Rh.[2]).

Protargollösungen stellt man nach P. Schultz[3]) am besten auf kaltem Wege dar. Das Präparat löst sich zwar schwer in kaltem Wasser, doch sind nur auf diese Weise zubereitete Lösungen brauchbar. Am zweckmässigsten verfährt man in der Weise, dass man das Protargol einfach mit dem Wasser mittelst Glasstab umrührt und stehen lässt. Das Anreiben im Wasser gelingt nur dann leicht, wenn Schale und Pistill zuvor mit etwas Glycerin (1 Tropfen auf 0,1 g Protargol) befeuchtet wurden; andernfalls würde durch Anbacken an die Gefässwandungen die Lösung verzögert werden. So hergestellte Lösungen unterscheiden sich von den schlechten, Lehmwasser ähnlichen Lösungen namentlich durch ihre schwarzbraune Färbung.

Herstellung wasserlöslicher Caseïnverbindungen. Caseïn verbindet sich mit salicylsauren Salzen zu wasserlöslichen Verbindungen,

1) Chem.-Ztg. 1900, S. 1022. 2) ebenda S. 379.
3) Berl. klin. Wochenschr. 1900, No. 1.

die wegen ihrer schnellen Resorbirbarkeit und der geringen Reizwirkung auf die Magenschleimhaut therapeutische Verwendung finden sollen. Die Verbindungen werden hergestellt, indem man die Componenten bei Gegenwart einer indifferenten Flüssigkeit auf einander einwirken lässt. Bei Verwendung von Wasser als indifferenter Flüssigkeit wird das Product entweder durch Zusatz eines geeigneten Fällungsmittels (Alkohol,, Aether-Alkohol) oder durch Eindampfen im Vacuum zur Ausscheidung gebracht. D. R.-P. 106963. M. Riegel & J. A. Rose, Cöln a. Rh.[1])

Gewinnung wasserlöslicher Caseïnverbindungen mittelst citronensaurer Salze. Milchcaseïn wird in feuchtem Zustande mit Trinatriumcitrat, eventuell unter Beifügung von Natriumbicarbonat oder Trinatriumphosphat zerrieben und das Product getrocknet. Man verfährt wie folgt: Kuhmilch wird möglichst frisch durch Centrifugiren von Fett befreit. Aus der Magermilch wird das Kaseïn durch Säure oder Lab gefüllt, mit Wasser ausgewaschen und auf solchen Feuchtigkeitsgehalt ausgepresst, dass es reactionsfähig bleibt, ohne beim Zerreiben eine klebrige Beschaffenheit anzunehmen. Die abgepresste Masse wird mit etwa 2,5 g schwach alkalischem Natriumcitrat oder 2,5 g neutralem Natriumcitrat und 0,25 g Natriumbicarbonat, oder 1,5 g neutralem Natriumcitrat und 1,0 g Trinatriumphosphat, pro 1 Liter ursprüngliche Milch gerechnet, fein zerrieben. Hierauf folgt vorsichtiges Trocknen bei niederer Temperatur und schliesslich feine Zermahlung. D. R.-P. 115958, Nutricia, Ges. z. Herst. v. Kindermilch, Berlin[2]).

Ueber Aluminiumcaseïnat; von R. Meyer[3]). Analog den bereits bekannten Verbindungen von Schwer- und Leichtmetallen hat der Vortragende eine Caseïnaluminiumverbindung dargestellt, welche in Dosen von 0,03 g stündlich bei Darmkatarrhen von jüngsten Kindern mit Erfolg gegeben worden ist. Erwachsene nehmen stündlich 0,25—0,3 g. Das Präparat stellt ein gelblich weisses, geschmackloses, in Wasser unlösliches Pulver dar, dessen therapeutischer Werth durch die adstringirende Wirkung der in ihm enthaltenen 5 % Aluminium bedingt wird. Zu seiner Darstellung wird zuerst Milch durch mehrfaches Erhitzen auf 62° von Albumin befreit, darauf sterilisirt (d. h. von etwa vorhandenen Tuberkelbacillen befreit) und dann mit dem officinellen Liquor Aluminii acetici das Caseïn ausgefällt. Der entstandene Niederschlag wird mit Wasser gut ausgewaschen, das Wasser dann durch Alkohol verdrängt und schliesslich mit Aether entfettet. Dann trocknet man bei mässiger Temperatur und zerreibt zu Pulver. Das specifische Gewicht des trocknen Präparates beträgt 1,3.

Zur Werthbestimmung der Blutpräparate; von Aufrecht[4]). Für die hygienische Beurtheilung sind folgende Punkte massgebend: Dass die Blutpräparate in erster Linie ohne fremdartigen Geruch und Geschmack sein müssen, ist selbstverständlich. Die Trocken-

1) Chem.-Ztg. 1900, S. 231. 2) ebenda S. 1023.
3) Naturforscherversammlung zu München 1899.
4) Pharm. Ztg. 1900, S. 980.

präparate dürfen höchstens 5—6 % Feuchtigkeit enthalten. Ein höherer Gehalt begünstigt die Zersetzung und ist daher als unzulässig zu bezeichnen. Ist irgend eine verdächtige Eigenschaft, Fäulnissgeruch, bitterer, scharfer, kratzender Geschmack, missfarbiges, hellbraunes Aussehen, Schimmelpilz-Vegetation, nachgewiesen, so ist das Präparat von vornherein als dringend der Gesundheitsschädlichkeit verdächtig anzusehen. Auch die Anwendung von fremden Farbstoffen muss als unzulässig Beanstandung finden. Ist der Farbstoff selbst ungiftig, so verräth doch seine Verwendung mit Wahrscheinlichkeit das Bestreben, ein minderwerthiges Fabrikat besser erscheinen zu lassen. Ein minderwerthiges wird aber nicht selten auch ein schädliches Fabrikat sein. Nicht anders verhält es sich mit dem Zusatz von Conservirungsmitteln. — Der bakteriologischen Untersuchung ist nur insoweit Rechnung zu tragen, als es sich um die Auffindung von pathogenen Mikroorganismen handelt (Milzbrand, Rothlauf, Streptococcen u. a. m., welche durch die Art der Herstellung nur wenig geschädigt werden, zumal das Eindampfen des vom Fibrin befreiten Blutes bei niederer Temperatur vorgenommen wird). Als in hohem Grade giftig müssen diejenigen Blutpräparate bezeichnet werden, welche Blut septisch erkrankter Thiere als Ausgangsmaterial haben. — Die Werthbestimmung stützt sich: 1. auf den Gehalt an Haemoglobinstickstoff, welcher in reinen Präparaten 12,5—13 % und mehr beträgt. Ein geringerer Gehalt deutet auf Zusatz minderwerthiger Substanzen (Stärke, Dextrin, Zucker u. a. m.). — 2. der Asche-Gehalt soll nicht über 4,5 % sein (gewöhnlich 4,5—5 %). Ein höherer Gehalt spricht für ungehörige Zusätze (Kochsalz, Salpeter, Borax u. a. m.). — 3. Eisen- und Phosphorsäure-Gehalt sind nur geringen Schwankungen unterworfen. In normalen, reinen Blutpräparaten beträgt der Eisengehalt = 0,24—0,25 g, die Gesammtphosphorsäure = 0,18—0,19 g; der Kalkgehalt = 0,06 g; die Kochsalzmenge = 3,2—3,5 g in je 100 g der lufttrockenen Substanz. — Die Methoden zur Prüfung auf Reinheit der Blutpräparate und auf fremde Zusätze sind kurz folgende: 1. Reines Haemoglobin löst sich in 20 Theilen Wasser in der Kälte nahezu vollständig und ohne nennenswerthen Rückstand auf. Ein solcher von mehr als 0,02 Th. deutet auf fremde Zusätze (Stärkemehl, coagulirtes Eiweiss u. a. m.). — 2. Besonderer Werth ist der spectroskopischen Prüfung beizumessen. Bei entsprechender Verdünnung lässt die wässrige Lösung neben den beiden Oxyhaemoglobinstreifen zwischen Gelb und Grün die Methaemoglobinlinien in Roth erkennen. — 3. Die rein wässerige Lösung 1:20, mit dem gleichen Volumen absolutem Weingeist versetzt, muss sich stark trüben und nach 24 Stunden in zwei gesonderte Schichten trennen: a) in einen Bodensatz, der hellroth und fein vertheilt ist (gröbere Flocken weisen auf Zusatz von Albumin hin) und b) in eine klare, mattgelbe Flüssigkeit. (Rothe Färbung lässt auf Zusatz künstlichen Farbstoffs schliessen.) — 4. Auf dem Wasserbade erwärmt, trübt sich die wässerige Lösung,

die bei weiterem Erhitzen coagulirt. Das Filtrat zeigt eine schwach gelbe Färbung. (Röthliche Färbung zeigt einen Zusatz von Farbstoffen, dunkelrothe Färbung würde auf theilweise Zersetzung [Bildung von Pepton] schliessen lassen.) Das Filtrat darf weder alkalisch (Alkalien, behufs Erzielung lebhaft rother Farbe) noch sauer (Salicylsäure, Borsäure) reagiren. Eingedampft, darf die Lösung keinen schmierigen Rückstand hinterlassen (Dextrin, arab. Gummi, Stärke u. a. m.). Mit Aether geschüttelt, darf das Haemoglobin keine Bestandttheile an denselben abgeben (Fett). Der Verdunstungsrückstand darf keinen bitteren oder kratzenden Geschmack zeigen und nicht mehr als 0,3 % betragen. Alle diese Gesichtspunkte treffen auch im Grossen und Ganzen für die Beurtheilung der flüssigen Blutpräparate zu.

Verfahren zur Darstellung einer eisenhaltigen Nucleïnverbindung aus Blut. D. R.-P. No. 112933 von Adolf Jolles in Wien. Eine auf bekannte Art gewonnene Blutfarbstofflösung wird mit dem gleichen Volumen 10procentiger Salzsäure oder einer in entsprechender Weise concentrirten organischen Säure versetzt. Der entstehende Niederschlag, welcher alles Eisen in Form einer eiweissartigen Verbindung enthält, wird abfiltrirt, mit absolutem Alkohol gewaschen und bei Luftleere getrocknet. Die erhaltene Nucleïnverbindung ist in Wasser und in verdünntem Alkohol löslich. Das Präparat hat sehr schwach bitteren Geschmack und reagirt schwach sauer. Es soll allein oder mit anderen Arzneimitteln zusammen verwendet werden.

Die albuminoïden Substanzen; von A. Desgrez[1]).

Ueber die umkehrbare Verflüssigung der Albuminoide; von Tsvett[2]). Verschiedene organische Substanzen, wie Resorcin, Brenzkatechin, Chloralhydrat, Phenol, sind im Stande, viele Albuminoïde in Wasser zum Aufquellen zu bringen und in Lösung überzuführen. Unter gewissen Concentrationsbedingungen verwandelt sich das Albuminoïd nach dem Aufquellen in eine wirkliche Flüssigkeit. Das in kaltem Wasser fast unlösliche Glutin (Gelatine) löst sich in 80procentiger wässeriger Resorcinlösung in einer Menge von 3—4 %. Setzt man zu dieser Flüssigkeit einen Ueberschuss von Gelatine hinzu, so quillt diese auf und verwandelt sich in eine flüssige, homogene Masse. Man erhält so zwei scharf getrennte Flüssigkeitsschichten; die obere Schicht ist eine Lösung von Gelatine in dem wässerigen Resorcin, die untere eine solche des wässerigen Recorcins in der Gelatine. Die reciproken Löslichkeitscoëfficienten K und K' schwanken mit der Concentration der Resorcinlösung und mit der Temperatur. Der kritische Zustand ist erreicht, wenn $K = \frac{1}{K'}$ ist. Die Lösung und die Verflüssigung in der wässerigen Resorcinlösung kommt nicht durch eine chemische Veränderung zu Stande. Das Albuminoïd kann unverändert durch

1) Bull. des Sciences Pharmacol. 1, 5—8.
2) Compt. rend. 128, 551—52.

Dialyse oder Fällen mit Wasser wiedergewonnen werden. Caseïn, Haemoglobin, die Peptone und Albuminoïde des Protoplasmas (Plastin und Chloroplastin) sind gleichfalls im Stande, sich in der Resorcinlösung zu verflüssigen. Das Myosin, Eiereiweiss und Legumin gaben dagegen negative Resultate.

Ueber neue Reactionen der Indolbasen und der albuminoïden Substanzen; von Julius Gnezda[1]). Werden 0,5 g Oxalsäure mit einer Spur Indol geschmolzen, so entsteht ein Sublimat oder eine geschmolzene Masse von prächtig purpurrother Farbe, die durch Kalilauge kaum verändert wird. Aehnlich wie Indol verhalten sich α-Methylindol, Skatol und n-Methylindolcarbonsäure, α-Phenylindol liefert ein grünlichgelbes, in Schwarz übergehendes Sublimat. Die vier ersten Indolbasen geben mit den drei Phthalsäuren ein schwach violettes Sublimat, α-Phenylindol färbt sich mit Phthalsäure grün, mit Terephthalsäure violett, während mit Isophthalsäure keine Farbenreaction eintritt. Mit Malonsäure, Bernsteinsäure und Glutarsäure liefern die vier ersten Indolbasen schwach roth gefärbte Producte; die Intensität der Farbe nimmt mit dem Wachsen der CH_2-Gruppen im Molekül dieser drei Säuren ab. Auf Albumin, Peptone und Gelatine wirkt schmelzende Oxalsäure unter Bildung eines rosafarbenen Sublimates ein. Die anderen Substanzen animalischen Ursprungs verhalten sich anders, sie geben zum Theil grünliche, zum Theil wenig charakteristische Färbungen. Das Alloxanthin macht hiervon eine Ausnahme, indem es bei der Behandlung mit Oxalsäure eine rothe Farbe erzeugt. Die Phthalsäuren, desgleichen die Malonsäure, Bernsteinsäure und Glutarsäure reagiren mit den albuminoïden Substanzen unter Bildung schwach orange gefärbter Schmelzen oder Sublimate. Die Chlorsäure giebt mit den Phthalsäuren eine citronengelbe Färbung. Fluorwasserstoffsäure ruft mit Scatol, n-Methylindocarbonsäure und alkoholischen Lösungen von Indol eine orange, mit α-Phenylindol eine schwach gelbe und mit α-Methylindol eine violette Farbe hervor. Das Gleiche gilt von einer heissen, concentrirten SiF_4-Lösung. Concentrirte Pepton-, Gelatine- und Albuminlösungen geben beim Erhitzen mit dem halben Volumen SiF_4-Lösung eine rothe, monatelang beständige Farbe. — Verf. folgert aus diesen Reactionen, dass man durch Einwirkung von Säuren auf das Albumin Indolbasen wird erhalten können.

Darstellung von Albumosen. Bisher gelang es nicht, durch Einwirkung von Säuren auf Eiweissstoffe peptonfreie Albumosen herzustellen. Wegen des stark bitteren, widerlichen Geschmackes der Peptone musste man letztere durch complicirte Reinigungsverfahren zu entfernen versuchen, wobei grosse Verluste an Albumosen eintraten. Das vorliegende Verfahren soll ermöglichen, direct Albumosepräparate zu erhalten, die im Wesentlichen aus reinen Albumosen bestehen, und beruht auf der Beobachtung, dass es bei Einhaltung bestimmter Bedingungen möglich ist, bei der

1) Compt. rend. 128. 1584—1587.

hydrolytischen Spaltung der Eiweisskörper durch Säure die Reaction auf der Albumosenstufe festzuhalten und die weitere Umwandlung der Albumosen in Peptone etc. zu vermeiden. Das Verfahren besteht darin, dass man wässerige Lösungen von organischen Säuren, welche nicht unter 2 % und nicht über 4 % Säure enthalten, bei Temperaturen von 90—105 ° auf die Eiweissstoffe einwirken lässt. Am geeignetsten hierzu haben sich Oxalsäure und Weinsäure erwiesen. D. R.-P. 108880. Farbenfabr. vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld[1]).

Herstellung von Albumose. Albumin wird in peptonfreie Albumose auf folgende Weise umgewandelt. Zunächst wäscht man das eiweisshaltige Rohmaterial mit angesäuertem Wasser, bis es keine Gelatine mehr enthält, was durch die Gerbsäurereaction nachgewiesen wird; dann erhitzt man die Substanz mit dem 10- bis 20fachen Gewicht 0,5 %iger Salzsäure 3—4 Stunden auf dem Wasserbade oder ungefähr 2 Stunden unter einem Druck von 2 Atmosphären. Bei der Anwendung von Druck kann auch statt der Salzsäure Natronlauge genommen werden. Das entstehende Product wird filtrirt, neutralisirt, nochmals filtrirt und dann abgedampft. Engl. Pat. 13096, D. Finkler-Bonn[2]).

Reine Albumosen aus Pflanzeneiweiss. Man lässt Pflanzeneiweiss mit phosphorsaurem oder schwefelsaurem Magenauszug oder einer entsprechend sauren Pepsinlösung verdauen und führt hierauf die Säure durch geeignete Basen in lösliche Salze über. Nachdem die Albumosenlösung abfiltrirt worden ist, wird dieselbe durch Entfernung etwa vorhandener Peptonspuren in Alkohol gegossen, worauf die ausgeschiedenen Albumosen getrocknet und pulverisirt werden. D. R.-P. 107528. C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof bei Mannheim[3]).

Löslichkeit der Proteosen und Peptone in Alkohol; von Jean Effront[4]). Nach den Versuchen des Verfassers hängt die Löslichkeit der Proteosen von der Reaction des Milieus ab. Aus neutralen Lösungen werden die Proteosen durch 95 %igen Alkohol zum grössten Theil und zwar unabhängig von der Menge der vorhandenen Peptone gefällt, während die letzteren in Löslichkeit bleiben. Sobald jedoch die Lösung sauer ist, nimmt die Lösung des Productes in 95 %igem Alkohol proportional der Acidität zu. Ist die Menge der zugesetzten Salzsäure gross genug, so wird durch Alkohol überhaupt keine Fällung mehr erzeugt.

Zur Herstellung von Eisenpeptonat gibt E. G. Raeuber[5]) folgende Modification der Dieterich'schen Vorschriften an: 51,0 g getrocknetes oder 400,0 g frisches Hühnereiweiss bringt man mit einer Lösung von 0,5 g Pepsin in 82,0 g Salzsäure und 4 Liter Wasser zusammen, erhält die Mischung 12 bis 24 Stunden lang auf dem Wasserbade bei einer Temperatur von 40 ° C, bis alles

---

1) Chem.-Ztg. 1900, S. 102. 2) ebenda S. 954. 3) ebenda S. 231.
4) Bull. de la Soc. chim. de Paris (3) 21, 676—80.
5) Pharm. Rev. 1900.

Eiweiss in Pepton übergeführt ist. Man erkennt dies leicht, indem man eine Probe der Flüssigkeit mit einigen Tropfen Salpetersäure versetzt. Bleibt die Mischung klar, so ist kein Eiweiss mehr vorhanden. Man lässt dann erkalten und neutralisirt sorgfältig mit Natronlauge. Zu der neutralen Flüssigkeit bringt man 586,0 g Liq. Ferri oxychlorati, welche vorher mit 4 Liter Wasser verdünnt waren, und neutralisirt abermals mittelst Natronlauge. Der entstandene Niederschlag wird sorgfältig ausgewaschen, bis das ablaufende Waschwasser chlorfrei ist, und nach Zusatz von 7,0 g Salzsäure unter öfterem Umrühren auf dem Wasserbade bis zur völligen Lösung erwärmt. Hierauf füllt man mit Wasser auf 4 Liter auf, setzt die Geschmackscorrigenzien (2,3 g Tinct. aromatica, 2,4 g Tinct. Vanillae, 0,06 g Ol. Aurant. dulc.), ferner 62,5 cc Glycerin, 62,5 ccm Spiritus, 0,06 g Aether acetic. und so viel Wasser hinzu, dass die Gesammtmenge der Flüssigkeit 5 Liter beträgt.

Ueber vegetabilische Blut-Agglutinine; von R. Kobert[1]). Die jetzt vielfach genannten Blut-Agglutinine sind Stoffe, welche die roten Blutkörperchen sowohl des defibrinirten wie des undefibrinirten Blutes zur Verklebung und Ausfällung bringen. Sie stehen den Albuminen und Globulinen nahe und werden durch feuchtes Erhitzen auf höhere Temperatur als 65° C unwirksam, während sie langsames, trockenes Erhitzen bis 100° C zum Theil ertragen. Ihrem Vorkommen nach muss man die Agglutinine in animalische und vegetabilische eintheilen, man kann sogar von mineralischen reden. Die animalischen Agglutinine finden sich theils im normalen Blute der Säugethiere von vornherein präformirt vor, theils können sie durch sog. Immunisirung in bedeutenden Mengen im Blute der Versuchsthiere erzeugt werden. Spritzt man einem Menschen Thierblut in die Adern, so werden die rothen Blutkörperchen des Thierblutes durch die normalen Agglutinine des Menschenblutes zur Verklebung und durch eine andere Classe von Substanzen unseres Blutes, durch die Hämolysine, zur Auflösung gebracht. Injicirt man einem Thiere monatelang immer grössere Mengen eines ihm fremden Blutes, so wird das Thier gegen das fremde Blut immer widerstandsfähiger, so dass es schliesslich immer grössere Mengen dieses Blutes zu vernichten im Stande ist. Diese Kraft bezieht sich indess nur auf die eine, gleiche Art des eingespritzten Blutes. Wird eine zweite Sorte Blut systematisch injicirt, so entsteht ein zweites Agglutinin, welches nur auf diese zweite Blutart verklebend wirkt. Die durch Blutserum bewirkte Agglutination der Bacterien, welche zu diagnostischen Zwecken vielfach benutzt wird, wird durch drei verschiedene Theorien erklärt. Nach Bordet beruht die Agglutination der Bacterien wie der Blutkörperchen auf „Veränderungen der Attractionsbedingungen der die Attraction erleidenden Partikelchen". Gruber stellt für die Agglutination der Bacterien ein Klebrigwerden der äusseren

1) Sitzungsber. der naturforsch. Ges. zu Rostock. Apoth.-Ztg. 1900. 559.

Schicht der Bacterienleiber als Ursache hin. Kraus nimmt die Entstehung eines Niederschlages in der Zwischenflüssigkeit an. Die pflanzlichen Agglutinine sind viel länger bekannt, als die thierischen. Die Agglutination der rothen Blutkörperchen durch Pflanzenstoffe zuerst erkannt zu haben, ist das Verdienst des Verfassers. Von ihm wurden in Gemeinschaft mit mehreren seiner Schüler die pflanzlichen Agglutinine Ricin (aus Ricinussamen), Abrin (aus Abrussamen), Crotin (aus Crotonsamen), Robinin (aus der Rinde von Robinia Pseudacacia) entdeckt. In den Samen von Cassia Abrus scheint ein dem Abrin ähnlicher Körper enthalten zu sein. Diese vier Agglutinine sind nicht identisch. Dass Ricin und Abrin nicht identisch sind, wurde von Ehrlich dadurch bewiesen, dass er Thiere mit Ricin in immer steigenden Dosen fütterte, sie dadurch gegen Ricin immunisirte, aber durch Abrin leicht vergiften konnte. Andererseits ist bekannt, dass Kühe durch Abrussamen gegen Abrin immunisirt werden können. Diese Thatsachen beweisen die nahe Verwandtschaft der Agglutinine mit den Giftstoffen der Bacterien und der giftigen Thiere, gegen die ja in gleicher Weise eine Immunisirung ermöglicht werden kann. Ehrlich konnte auch zeigen, dass im Blute der mittelst Ricin immunisirten Thiere ein Antiricin entsteht. Chemisch betrachtet sind die pflanzlichen Agglutinine als Gemische von einem Albumin und einem Globulin anzusehen. Abrin und Ricin besitzen eine enorme Giftwirkung. Nach Ehrlich kann man mit einem Gramm Ricin 1½ Millionen Meerschweinchen umbringen. Eine vollkommene Reindarstellung dieser Körper ist bis jetzt nicht möglich gewesen. Zu ihrer Gewinnung werden die pulverisirten Samen mit Aether extrahirt, weiter mit Alkohol erschöpft, um Fette, Lecithin, Cholesterin, Alkaloïde etc. zu beseitigen, endlich mit 11 procentiger Kochsalzlösung bei 37—40° C 24 Stunden lang macerirt und das Filtrat des Auszuges durch Eintragen von Ammoniumsulfat bis zur Sättigung gefällt. Der Niederschlag wird bei Zimmertemperatur getrocknet und kann so jahrelang aufbewahrt werden, wobei er allerdings allmählich unlöslich und unwirksam wird. Will man das dem Niederschlag noch anhaftende Chlornatrium und Ammoniumsulfat entfernen, so kann dies durch Dialyse geschehen. Die Wirkung der pflanzlichen Agglutinine ist eine protoplasmaabtödtende. Bei der Einwirkung derselben auf rothe Blutkörperchen entsteht eine klebrige Verbindung des Agglutinins mit dem Arterin des sauerstoffhaltigen Blutes, die rothen Blutkörperchen ballen sich zusammen und führen im circulirenden Blute zur Verlegung der Capillaren. Laugt man die zusammengeballten Massen mit Wasser aus, so entsteht eine Art Agglutininstroma, welches weniger quillt als das eigentliche Stroma. Während das Abrin auf die rothen Blutkörperchen aller bis jetzt untersuchten Vögel, Säugethiere, Amphibien und Fische agglutinirend wirkt, ist das Ricin auf Fischblut unwirksam, hingegen wirkt es agglutinirend auf Froschblut, Säugethierblut, Menschenblut und Vogelblut. Das Crotin wirkt nicht auf Menschenblut, nicht auf das Blut des

Hundes, der Katze, des Meerschweinchens und anderer Thiere. Auf Kaninchen- und Krähenblut wirkt es hämolytisch. Das Serum bezw. das Plasma mancher Blutarten enthält ein Antiagglutinin, so z. B. das Schafblutserum ein Antiricin, das Hundeblut ein Anticrotin. Weisse Blutkörperchen, welche man in 0,85procentiger Kochsalzlösung suspendirt hat, werden von Abrin und Ricin ebenfalls agglutinirt, ebenso isolirte Zellen gewisser Organe. Die Bewegungserscheinungen des pflanzlichen Protoplasmas, z. B. der Tradescantia und Vallisneria werden durch die genannten Gifte rasch sistirt und die betreffenden Zellen dabei abgetödtet. In roher und gekochter Milch tritt nach Zusatz von Abrin, Ricin und Crotin eine Gerinnung ein. Hefezellen werden durch diese Körper hingegen nicht zur Verklebung gebracht. Verdauung im Brutschrank mit Hülfe von Trypsin und Papayotin schwächt Abrin, Ricin und Crotin nicht. Bei Verdauung mit Pepsin-Salzsäure wirkt schon die Salzsäure an sich — wenigstens auf Crotin — merklich abschwächend.

Ueber Eiweisszerfall und Einweissbildung in der Pflanze hat E. Schulze[1]) Untersuchungen angestellt. Bei der Keimung findet ein lebhafter Zerfall des Reserve-Eiweiss statt. Als ständiges Product des Zerfalles tritt u. A. Asparagin auf, welches in den Blättern wieder zu Eiweiss verarbeitet wird. Bei jungen Keimpflänzchen von Lupinus findet sich nur in den ersten Tagen Leucin und Tyrosin, später verschwinden diese Amidosäuren, und es zeigt sich ein zunehmender Gehalt an Asparagin. Der Verfasser hält in vorliegendem Falle Leucin und Tyrosin für die ersten Producte des Eiweisszerfalls, aus denen dann erst durch Umformung Asparagin gebildet wird. Leucin und Tyrosin sind zur Regeneration und Neubildung von Eiweiss sehr ungeeignet, das Asparagin wird jedoch mit grosser Leichtigkeit verarbeitet. Dass jedoch Asparagin in anderen Fällen als directes Zerfallproduct auftreten kann, will der Verfasser nicht bestreiten.

Arginin. Das Arginin $C_6H_{14}N_4O_2$ wurde zuerst von Schulze und Steiger in den Cotyledonen der Lupinenkeimlinge aufgefunden. Später erkannte es Hedin als Spaltungsproduct von Hornsubstanz und überhaupt von Eiweisskörpern. Eine erneuerte Untersuchung durch W. Gulewitsch[2]) hat nun ergeben, dass das aus den Pflanzen gewonnene Arginin nicht identisch mit dem thierischen ist, sondern nur isomer. G. bezeichnet das erstere als φ-Arginin (Phytoarginin), das andere als ζ-Arginin (Zooarginin); letzteres war aus Herings-Testikeln dargestellt. Das Phytoarginin dreht die Polarisationsebene dreimal stärker und sein Chlorid ist krystallwasserfrei, während das Chlorid des Zooarginins mit 1 Mol. H_2O krystallisirt $C_6H_{14}N_4O_2 . HCl + H_2O$. Argininnitrat $C_6H_{14}N_4O_2 . HNO_3 + {}^1/_2 H_2O$; der Wassergehalt ist bei beiden Salzen derselbe, das Drehungsvermögen wie oben. — Argininsulfat $(C_6H_{14}N_4O_2)_2H_2SO_4$

1) Ber. d. Deutsch. botan. Ges. 1900, S. 86 d. Chem. Ztg. 1900 Rep.
2) Ztschr. physiol. Chem. 1899, S. 178.

konnte von beiden nicht zur Krystallisation gebracht werden. — Argininkupfernitrat $(C_6H_{14}N_4O_2)_2Cu(NO_3)_2 + 3^1/_2 H_2O$ wurde durch Kochen der Lösung von reinem Argininnitrat mit Kupfercarbonat und durch zweimalige Krystallisation des gebildeten Salzes aus heissem Wasser gewonnen. Es krystallisirt in kugelförmigen, sehr schönen Aggregaten von dunkelblauen Nadeln oder dünnen, zugespitzten Prismen. — Dibenzoylarginin $C_6H_{12}(C_6H_5 . CO)_2N_4O_2$ wurde durch Benzoylirung des Arginins nach der Schotten-Baumann'schen Methode erhalten. Es krystallisirt aus heissen Lösungen in langen Nadeln und in rhombischen, sehr regelmässig ausgebildeten Tafeln. Das Dibenzoylarginin zeigt in seinen Eigenschaften soviel Aehnlichkeit mit der Ornithursäure, dass nach Ansicht des Verfassers es kaum zu bezweifeln ist, dass im Arginin bei der Benzoylirung nach Schotten-Baumann dieselben zwei Amidogruppen in die Reaction hineingezogen werden, in denen auch bei der Benzoylirung des Ornithins die Wasserstoffatome vertreten werden.

Carnosin, eine neue organische Base von der Formel $C_9H_{14}N_4O_3$, wird nach Angaben von Gulewitsch und Anuradzibi[1]) in der Weise gewonnen, dass eine wässerige Lösung des Fleischextracts mit Phosphorwolframsäure ausgefällt, der bedeutende Niederschlag abgesaugt und kalt durch Barytwasser zersetzt wird. Der überschüssige Baryt im Filtrat wird durch Kohlensäure entfernt, das Filtrat mit Salpetersäure neutralisirt, mit Silbernitrat versetzt und die vom Ausgefällten abfiltrirte Flüssigkeit mit Silbernitrat und Barythydrat behandelt. Der erhaltene Niederschlag wird durch Schwefelwasserstoff zerlegt, das Filtrat mit Salpetersäure neutralisirt und aus der wässerigen Lösung auf Alkoholzusatz das salpetersaure Salz der Base gewonnen, welches bei 210° C unter Zersetzung schmilzt. Aus dem Salz wird sodann die freie Base, das Carnosin, in mikroskopischen Nadeln erhalten; sie schmelzen unter Zersetzung bei 239°.

Cyclopterin, einen protaminähnlichen Körper, erhielt Morkowin[2]) als Sulfat aus dem Sperma des Seehasen, Cyclopterus lumpus. Es scheidet sich aus Wasser als dickflüssiges, hellbraunes Oel ab, giebt intensive Millon'sche Reaction, Biuretreaction mit rosa Farbenton, wird durch Alkohol, Natriumpikrat, Ferrocyankalium, Jodjodkalium, Kaliumchromat, durch Sättigen mit Kochsalz und Ammonsulfat, durch Witte's Pepton in Gegenwart von Ammoniak gefällt. Bei Gegenwart kleiner Mengen Kochsalz wird es von Salpetersäure und Ammoniak nicht gefällt. Von den bekannten Protaminen unterscheidet sich das Cyclopterin durch den positiven Ausfall der Millon'schen Reaction und geringeren Sauerstoffgehalt.

Zur Kenntniss des seinerzeit von ihm entdeckten *Phrenosins* brachte W. Thudichum[3]) weitere Beiträge. Das Phrenosin ist

---

1) Ber. d. D. chem. Ges. 33. 1902. 2) Chem. Centralbl. 1899. 838.
3) Bull. de la Soc. chim. de Paris (3) 21. 683—691.

ein Educt des Gehirns des Menschen und einiger höherer Thiere. Es hat die Zusammensetzung $C_{41}H_{79}NO_8$ und wird sowohl durch Säuren als auch Alkalien gespalten im Sinne der Gleichung: $C_{41}H_{79}NO_8 + 2H_2O = C_{18}H_{36}O_2$ (Neurostearinsäure) + $C_6H_{12}O_6$ (Galaktocerebrose) + $C_{17}H_{35}NO_2$ (Sphingosin). Das reine *Sphingosin* ist löslich in absol. Alkohol und krystallisirt aus einer heiss gesättigten Lösung. In Wasser schwillt es, besonders beim Kochen, wird zähe schleimartig, vertheilt sich im Wasser und wird beim Abkühlen eine zitternde Gallerte. Die alkoholische Lösung des Sphingosins wird durch Wasser gefällt, und das gefällte Alkaloïd ist gelatinös. Salzsaures Sphingosin $C_{17}H_{35}NO_2 . HCl$ krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, die eine verfilzte Masse bilden, aus Wasser ebenfalls in Nadeln und in grossen Krystallen. — Sphingosinnitrat $C_{17}H_{35}NO_2 . HNO_3$ wird durch directe Sättigung einer Lösung von Sphingosin in Alkohol mit Salpetersäure gewonnen und aus Alkohol umkrystallisirt. In Wasser schwillt das Salz langsam und wird gelatinös; beim Erwärmen löst es sich dann in einer genügenden Menge Wasser vollständig klar und farblos auf. Das Sphingosin ist ein Heilmittel bei Krankheiten des Nervensystems, auch besonders der Medulla.

Darstellung von Salzen einer phosphor- und stickstoffhaltigen organischen Säure aus Kaseïn (Kaseïnsäure). Kaseïn wird mit Pepsinsalzsäure digerirt, das Filtrat mit Natriumcarbonat neutralisirt und mit Eisenammoniakalaun versetzt. Beim Erhitzen der Lösung scheidet sich die Eisenverbindung der „Kaseïnsäure" ab, die filtrirt, ausgewaschen und getrocknet wird. Dieses Eisensalz löst sich im Magensafte nicht auf, wohl aber im Darme. Behandelt man die Eisenverbindung mit Ammoniak oder mit Natriumcarbonatlösung, so erhält man das Ammonium- bezw. das Natriumsalz der Kaseïnsäure. D. R.-P. 114273. Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh.[1]).

Glutaminsäure konnte F. Kulscher[2]) aus den Zersetzungsproducten des Caseïns durch Kochen vermittelst starker Schwefelsäure in Form ihrer Silberverbindung herstellen.

Ueber eine einfache Unterscheidung von Knochenleim, Dextrin und arabischem Gummi; von A. Borntraeger[3]). Zur Unterscheidung von Knochenleim, Dextrin und Gummi arabicum erwärmt man nach B. einfach eine Spur der zu untersuchenden Substanz mit 50 %iger Flusssäure. Ist Knochenleim in irgend nennenswerthen Mengen vorhanden, so tritt sofort ein intensiver Geruch nach Buttersäure auf, der stark an Limburger Käse erinnert. Ist dagegen Dextrin oder Gummi arabicum vorhanden, so tritt nur ein Geruch nach Dextrin resp. Flusssäure auf.

Zur Prüfung von Tannocoll hat J. Altschul[4]) ein Verfahren ausgearbeitet, welches im Wesentlichen die physikalischen Eigenschaften desselben, sowie seine Unterscheidung von anderen Tannin-

1) Chem. Ztg. 1900, S. 1042. 2) Ztschr. f. physiol. Chem. 1900, 123.
3) Oesterr. Chem. Ztg. 1900, S. 188. 4) Pharm. Ztg. 1900, No. 60,

präparaten, besonders von Tannigen, berücksichtigt. Gleichzeitig behandelte Verf. die Darstellung, Eigenschaften und Wirkung des Tannocolls und anderer neuerer Tanninpräparate in erschöpfender Weise.

Darstellung eines gegen die Magenverdauung resistenten Leimtannats. (D. R.-P. No. 108130 für Julius Altschul in Berlin.) Der durch Fällen von Leimlösung mittelst Gerbsäurelösung, in starker Verdünnung erhaltene Tanninleimniederschlag wird kolirt, durch Waschen mit Wasser von dem Tanninüberschuss befreit und dann abgepresst. Der erhaltene Kuchen wird an der Luft bei etwa 20° auf Horden so lange getrocknet, bis eine Probe im Wasserbade nicht mehr schmilzt. Hierauf wird die Masse zerrieben und auf dem Wasserbade oder bei 100—105° getrocknet. Das gelblichweisse, geruch- und geschmacklose Product ist im Magensafte schwierig, im alkalischen Darmsafte leicht löslich. Infolge seiner zusammenziehenden Eigenschaften ist dieser Tanninleim zur therapeutischen Anwendung geeignet.

Bromtanningelatine. Die neue organische Bromverbindung, *das Bromocoll,* wird erhalten durch Fällen von Bromtanninlösungen mit Gelatinelösungen. Das Product enthält dann Gerbsäure, Gelatine und etwa 20 % Brom. Es bildet ein gelblich-graues Pulver, ist geschmack- und geruchlos, und beinahe unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren. In Aetzkalilösungen löst sich die Verbindung leicht mit röthlich-brauner Farbe, durch Säuren wird sie wieder ausgefällt. Magensäfte greifen die Verbindung nur wenig an. Amer. Pat. 659204. Heinr. Brat, Rummelsburg [1]).

Glutinpeptonbrom- und -jodhydrat. Im Jahre 1892 stellte C. Paal salzartige Verbindungen des Glutinpeptons mit Chlorwasserstoffsäure her. Zwei Jahre später, 1894, erhielt er dieselben Verbindungen aus dem Hühnereiweiss. An diese Arbeit anreihend, stellte Levites [2]) Versuche an, wie sich in demselben Falle Brom- und Jodwasserstoffsäure verhalten würden und ob die entsprechenden salzartigen Verbindungen eintreten. Es ergab sich in Wirklichkeit, dass derartige Verbindungen entstanden, wenn sie auch nicht ganz beständig sind; sie spalten bei gewöhnlicher Temperatur zum Theil Brom bezw. Jod ab. In ihren Eigenschaften stimmen sie fast vollkommen mit den von Paal hergestellten salzsauren Salzen überein. — Glutinpeptonbromhydrat bildet eine schneeweisse Masse, die sich alsbald bräunt in Folge der Abspaltung von Brom, ausserordentlich hygroskopisch; an der Luft verflüssigt es sich zu einer dickflüssigen, leimartigen Masse. In Wasser ist es ausserordentlich leicht löslich, auch in absolutem Aethyl- und Methylalkohol. Aus der alkoholischen Lösung wird es durch Aethyläther gefällt, nicht aber aus der wässerigen Lösung. Es giebt mit dem Millon'schen Reagens eine deutliche Färbung, zeigt auch die Biuretreaction. Durch Gerbsäure ent-

1) Chem.-Ztg. 1900, S. 953. 2) ebenda No. 3.

steht keine Fällung, wohl aber durch Phosphorwolframsäure. — Glutinpeptonjodhydrat bildet weisse, leicht zu Pulver zerreibliche Flocken, die sich alsbald gelb färben, infolge der Abspaltung von Jod. Die Zersetzung erfolgt, sobald sich der Aether verflüchtigt hat; unter der Aetherschicht mehrere Tage aufbewahrt, bleibt es ohne äusserliche Veränderung. Löslichkeit wie das vorhergenannte. Durch Gerbsäure wird es nicht gefällt, wohl aber durch Phosphorwolframsäure und Phosphormolybdänsäure; Quecksilberchlorid und Quecksilberchloridjodkalium geben Niederschläge, die in einem grossen Ueberschuss von Jodkalium löslich sind. Gegen Millon's Reagens und hinsichtlich der Biuretreaction verhält es sich wie das Bromwasserstoffglutinpeptonsalz.

Neuere Untersuchungen über ungeformte Fermente auf botanischem Gebiete; von Th. Bokorny[1]).

Ueber ein neues, allgemein vorkommendes Enzym berichtete Loew[2]). Er fand, dass manche Enzympräparate des Handels, wie Emulsin, Papaïn, Trypsin, keine Spur des Vermögens, Wasserstoffperoxyd zu katalysiren, besassen, und doch in ihren specifischen Wirkungen sehr stark waren. Er schreibt infolge dessen diese Wirkung auf Wasserstoffperoxyd einem besonderen, allgemein verbreiteten Enzyme zu, welches er Katalase nennt. Da Wasserstoffperoxyd bei der Oxydation vieler labiler organischer Verbindungen entsteht, und für das lebende Protoplasma ein Gift ist, so ist das neue Enzym von grosser Bedeutung. Es wird in wässeriger Lösung bei 72 bis 75° C. getödtet. Seine Wirkung wird durch Alkalinitrate gehemmt, durch andere Salze, Natriumcarbonat gefördert.

Ueber das Vorkommen proteolytischer Enzyme in verkeimten Samen und über ihre Wirkung; von H. Butkewitsch[3]).

Eine Zusammenstellung der neueren Forschungsresultate über *Oxydationsfermente in Pflanzensäften* gab H. Stendel[4]).

Oxydirende Fermente der Rebe hat Cornu[5]) nachgewiesen. Er hat mit allen Organen der Pflanze und sehr verschiedenen Sorten gearbeitet. Die mikroskopischen Schnitte aus den verschiedenen Organen wurden in Guajakharzlösung getaucht; eine rein blaue Färbung zeigte sich hauptsächlich in den lebenden Geweben, dem Rindenparenchym, den Markstrahlen, nicht in den Holzgeweben. Wurden dieselben Schnitte einige Stunden in absoluten Alkohol gelegt oder auf 90° C. erhitzt, so färbten sie sich mit Guajaktinctur nicht mehr. Der mit Chloroform ausgezogene und filtrirte Saft bläute sich mit Guajaktinctur und bräunte sich mit Lösungen von Diphenolen. Der gekochte Saft gab keine Färbung mehr. Die mit 90 %igem Alkohol aus ihren wässerigen Lösungen

1) Pharm. Centralh. 1900, 494. 515. 536. 548. 565.
2) Chem.-Ztg. 1900, Rep. 149.
3) Berichte der deutsch. bot. Ges. 1900, S. 185.
4) D. med. Wchschr. 1900, 372; d. Pharm. Centralh. 1900, 658.
5) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1899, 513.

gefällten, gereinigten und wieder in destillirtem Wasser gelösten oxydirenden Fermente geben die Farbenreactionen nur langsam. Diese Fermente sind Aëroxydasen, nicht Anaëroxydasen, wie man auf folgende Weise nachweisen kann: 20 cc Rebensaft werden in einer 250 cc-Flasche, die mit einem durchbohrten Stopfen und einem Hahnrohr verschlossen ist, mit 50 cc einer Hydrochinonlösung 1:200 geschüttelt. Nach einiger Zeit bemerkt man einen braunen Ring an der Oberfläche der Flüssigkeit, der nach und nach stärker wird. Schüttelt man um und überlässt wieder der Ruhe, so wiederholt sich der Vorgang; es findet also eine Oxydation des Diphenols im Contacte mit der Luft unter Vermittelung eines oxydirenden Ferments (Aëroxydase) statt. Ist die Luft in der Flasche wieder auf die Anfangstemperatur gekommen, so öffnet man den Hahn unter Wasser und es zeigt sich eine Absorption. Durch Wiederholung der Versuche im Mai und August liess sich eine Ungleichheit in der Activität des Fermentes beobachten; die Farbenreactionen traten im Frühjahr schneller ein, als im Sommer.

Ueber die Gegenwart eines löslichen reducirenden Fermentes im thierischen Organismus. Reductionsvermögen der Auszüge der Organe; von E. Abelous und E. Gérard[1]). Im weiteren Verlauf ihrer Untersuchungen über diesen Gegenstand constatirten Verfasser, dass das lösliche, die Nitrate reducirende Ferment den Organen auch durch Glycerin entzogen werden kann. Ein Zusatz von Chloroform, Thymol (1:1000), Zimmtöl, Natriumfluorid (1—2:100) ist auf das Reductionsvermögen der Fermentlösungen ohne Einfluss, dagegen wird dasselbe durch Sublimat (1:2000) vernichtet, während es bei einem Sublimatzusatz 1:5000 noch erkennbar bleibt. Die Wirkung der Temperatur auf die Fermentlösungen ist die gleiche, wie sie früher für die Macerationen selbst festgestellt wurde. In einer Wasserstoffatmosphäre scheint die reducirende Kraft des Fermentes gesteigert, in einer Kohlensäureatmosphäre verringert zu werden. Die durch Natriumbicarbonat hervorgerufene schwach alkalische Reaction der Flüssigkeit beeinflusst das Reductionsvermögen in günstigem Sinne. Filtrirt man die Fermentlösungen durch verglühtes Porzellan, so verlieren sie fast vollständig ihre Activität. — Das Ferment reducirt ausser KNO_3 auch NH_4NO_3; Methylenblau wird durch dasselbe entfärbt und Buttersäure anscheinend in Butylaldehyd verwandelt, dagegen gelang eine Wasserstoffanlagerung an Glykose nicht.

Aus der Pferdeniere haben Abelous und Gérard[2]) *neue Fermente* isolirt. In derselben wurde die gleichzeitige Anwesenheit oxydirender und reducirender Körper festgestellt.

Ueber ein die Blutgerinnung verhinderndes Ferment in der Milbe Ixodes ricinus berichtete L. Sabbatani[3]). Die Wirkung ist am stärksten beim Hunde, weniger bei der Katze, noch ge-

1) Compt. rend. 129. 164—166. 2) Pharm. Rdschau. 1900, 383.
3) Chem.-Ztg. 1899, Rep. 264.

ringer bei den Pflanzenfressern. Das wirksame Princip kann nach der Haycraft'schen Methode isolirt werden. Es ist löslich in Wasser und Glycerin, unlöslich in Alkohol, durch welchen es in weissen Flocken niedergeschlagen wird. Durch Kochen wird es unwirksam.

Eine Studie über das Emulsin wurde von E. H. Hérissey[1]) veröffentlicht. Nach einer Darlegung der Geschichte des Emulsins schildert der Verfasser das Vorkommen dieses Körpers in einer grossen Reihe von Pflanzen, in denen es bisher nicht aufgefunden worden war, z. B. in Flechten und Gymnospermen, in einer grossen Menge von Pilzen, sowie in gewissen Monokotyledonen und Dikotyledonen. Die Annahme, dass das Emulsin nur in den Mandeln auftrete, kann demnach nicht aufrecht erhalten werden. Die Bedingungen seines Auftretens in den Pflanzen, die Reindarstellung, die Eigenschaften, sein Verhalten gegenüber chemischen und physikalischen Einflüssen hat der Verfasser eingehend studirt. Auf Grund seiner Untersuchungen gelangt er zu folgenden Schlüssen: Die grosse Verbreitung des löslichen Fermentes Emulsin lässt erkennen, dass dieses Ferment eine bedeutende Rolle spielt in der Ernährung der Pflanzen; über die Art seiner Einwirkung auf das Leben der Zelle sind noch eingehendere Untersuchungen erforderlich. Wirkt Diastase auf Stärke ein, so werden ausschliesslich Kohlenhydrate gebildet, welche durch die Pflanze assimilirt werden können. Durch Zersetzung der Glykoside durch Emulsin wird einerseits eine assimilirbare Glykose gebildet, andererseits entstehen aber verschiedene Körper, wie aromatische Alkohole, Phenole, Aldehyde u. a., welche giftig auf die lebende Zelle einwirken. Dies führt zu der Frage, „wie geht die Zersetzung der Glykoside im Pflanzenorganismus vor sich?" — Würde diese Zersetzung in der gleichen Weise stattfinden, wie wir es „in vitro" beobachten, so könnte man annehmen, dass diese Körper in statu nascendi zum Aufbau complexerer Verbindungen in der Pflanze verwendet werden. Doch sind derartige Schlüsse nur bedingungsweise zulässig. Das Emulsin wurde in vielen Pflanzen gefunden, in anderen nicht. Hieraus lässt sich jedoch nicht schliessen, dass es in denjenigen Pflanzen, in welchen es zur Zeit der Untersuchung nicht vorhanden war, überhaupt nicht vorkommt. Der Verfasser konnte z. B. nachweisen, dass das Emulsin im Aspergillus niger unter Umständen verschwindet und unter gewissen Bedingungen wieder erscheint. Auf Grund seiner Untersuchungen über die eigenartige Einwirkung des Emulsins auf die Glykoside hält es der Verfasser nicht für unwahrscheinlich, dass dieses Ferment in verschiedenen Arten auftritt. Weitere Untersuchungen sollen hierüber Gewissheit bringen.

Ueber ein der Milch eigenthümliches Ferment, die *Galaktase* berichteten S. M. Babcock und H. L. Russel[2]).

1) Nach eingesandter Inaugural-Dissertation. Lons-Le-Saumier. 1899.
2) Centralbl. f. Bakteriol. 1900, 17. 45. 79.

Hadromase und Cytase. Verholzte Membranen werden bekanntlich durch Phloroglucin + Salzsäure roth gefärbt. Czapek[1]) nannte den sich rothfärbenden Körper Hadromal, welcher mit der Cellulose ätherartig verbunden sein soll. Holzzerstörende Pilze spalten den Hadromal-Celluloseäther vermöge eines Enzyms, Hadromase, in seine Componenten, während ein zweites Enzym, die Cytase, die freigewordene Cellulose auflöst. Fragliche Pilze scheinen aber auch ein stärkelösendes Enzym (Amylase oder Diastase?) zu enthalten. Eine animalische Cytase wurde von Biedermann und Moritz[2]) im Lebersecrete der Weinbergsschnecke aufgefunden, welche die Zellmembranen der Kartoffeln, des Lupinensamens etc. leicht in Lösung bringt.

Hefezellsaft gewinnt R. Rückforth[3]) in der Weise, dass er die Hefe sehr hohen Kältegraden aussetzt, dieselbe wird dadurch weder getödtet noch mikroskopisch verändert. Wird nun aber die gefrorene Hefe plötzlich einer schnellen Erwärmung ausgesetzt, so stirbt dieselbe dadurch ab, platzt auf und der Zellinhalt tritt heraus. Zur Gewinnung desselben wird der Zellinhalt abgepresst oder mit Wasser behandelt, dessen Temperatur unter der Coagulationstemperatur der Proteïne liegt. Der auf diese Weise hergestellte Zellsaft ist sehr reich an Proteïnen und ausserordentlich geeignet, den Zerfall von Zucker in Alkohol und Kohlensäure zu bewirken.

R. Albert und Ed. Buchner[4]) berichteten über *Hefepresssaft und Fällungsmittel.* Sie gingen von dem Gedanken aus, dass über die Natur des gährwirksamen Agens im Hefepresssaft das Verhalten desselben gegen Fällungsmittel, insbesondere gegen Alkohol vielleicht Aufschluss geben würde. Lebende Protoplasmasplitter mussten durch Alkohol empfindlich geschädigt werden, während andererseits Payen und Persoz schon vor vielen Jahren aus wässerigem Malzauszuge wirksame Diastase gefällt haben. Es hat sich nun gezeigt, dass durch Alkohol, besonders durch eine Alkohol-Aethermischung aus zwei Theilen Alkohol und einem Theile Aether, 12 Volumen auf ein Volumen Presssaft, die gesammte Zymase ausgefällt und ohne Verlust an Gährkraft in trocknen Zustand übergeführt werden kann. Sie geht nach dem Trocknen allerdings in Wasser nur langsam wieder in Lösung, so dass die volle Wirkung nur erhalten wird, wenn man den Niederschlag in Wasser suspendirt, ohne zu filtriren. Die Zymase verhält sich demnach gegenüber Alkohol genau wie die übrigen Enzyme.

Weitere Versuche derselben Verfasser[5]) haben ergeben, dass ein Zusatz von Glycerin die Löslichkeit sehr befördert, so dass die Lösung dann auch nach dem Filtriren die frühere Gährkraft besitzt; es handelt sich somit um eine Auflösung des wirksamen Stoffes. Mit der Annahme von lebenden Protoplasmastückchen

---

1) Ber. d. D. Bot. Ges. 1899, 166. 2) Pflügers Arch. 1898.
3) Pharm. Ztg. 1900, 378. 4) Ber. d. D. chem. Ges. 1900, 266.
5) ebenda S. 971.

als Gährungsagens im Presssaft ist auch die Unempfindlichkeit der wirksamen Substanz gegen Alkohol und besonders gegen Aether unvereinbar. Lebende Plasmasplitter würden dadurch sofort getödtet werden, wie die Verfasser an frischer Bierhefe bewiesen.

Gährung durch Hefepresssaft. Ahrens[1]) ist der Lösung der zellenfreien Gährungsfrage wieder näher getreten. Er konnte voll und ganz Buchner's Angaben bestätigen. Den Presssaft stellte er sich folgendermaassen dar: 1 Theil bei 50 Atm. entwässerte untergährige Bierhefe wurde mit 1 Theil scharfkantigem Quarzpulver und 1/5 Theil reiner Kieselguhr gemischt und in einer Reibmühle zerrieben, bis die Masse eine schmierige Beschaffenheit angenommen hatte. In einem Filtertuch eingeschlagen wurde dieselbe in einer hydraulischen Presse allmählich einem Druck von 500 Atm. ausgesetzt. Der ablaufende Saft wurde in eisgekühlten Gefässen aufgefangen. Der Presskuchen wurde mit Wasser wieder angerührt und das Verfahren dann wiederholt. Auf diese Weise wurden aus 1000 g Hefe 700 g Presssaft gewonnen. Bemerkt sei hierbei, dass der schliesslich zurückbleibende Presskuchen noch lebhafte Gährung hervorzurufen im Stande war, es also unmöglich war, ihn auf diese Weise gährtodt zu machen. Der Presssaft fluorescirte und zeigte geringe Säure. Die Fluorescenz glaubt Verf. auf die Anwesenheit der Zymase zurückzuführen. Sobald die Fluorescenz verschwunden war, zeigte sich keine Gährwirkung mehr. Was die Gährung selbst betrifft, so rief der filtrirte und sterilisirte Saft, wie er von der Presse lief, nur geringe Gährwirkung hervor, da er zu verdünnt war. Der im Vacuum über Schwefelsäure eingetrocknete Presssaft zeigt in der Trockensubstanz folgende Zusammensetzung: Mineralstoffe 10,05, Kohlenstoff 40,87, Wasser 6,07, Stickstoff 9,56 %. Die Gährwirkung des Trockenrückstandes war jedoch dabei verloren gegangen. Um einen concentrirten Presssaft zu erzielen, liess Ahrens denselben bei einer Temperatur von — 2° ausfrieren. Man hat hierbei durch Umrühren für das Entstehen eines Eisbreies zu sorgen. Die breiige Masse wird auf ein abgekühltes Tuch geschüttet und schnell und kräftig ausgeschüttelt. Das rückständige Eis enthält nur minimale Mengen Saftsubstanz. Der so concentrirte Saft rief schnell Gährungserscheinungen hervor unter auffallend lebhafter Kohlensäureentwickelung.

Ueber das Hefeendotrypsin. Der aus Hefezellen nach geeignetem Zerreiben unter hohem Drucke ausgepresste Zellsaft schliesst nach den Versuchen von Hahn und Geret[2]) ein kräftiges proteolytisches Enzym ein, welches sowohl das im Presssaft vorhandene, als auch andere Eiweissstoffe zu hydrolysiren vermag. In den Verdauungsproducten ist dann der Stickstoff zu ungefähr 30 % als Basen und zu 70 % als Amidosäuren ent-

1) Zeitschr. f. angew. Chemie 1900, 483—486.
2) Chem.-Ztg. 1900, 260.

halten, in demselben Verhältnisse, wie diese Körper auch in dem frischen, vom Eiweiss befreiten Presssafte vorhanden sind. Die in geringer Menge auftretenden Xanthinkörper sind unter normalen Umständen nach der Verdauung noch in latenter Form und werden erst durch Kochen mit Säure nachweisbar. Bei Gasdurchleiten (ausser Kohlensäure) zu Anfang der Verdauung und beim Evacuiren des Saftes werden die Xanthinkörper direct fällbar. Der organisch gebundene Phosphor wird zu $^4/_5$ bis $^5/_6$ in Phosphorsäure übergeführt und zwar grösstentheils nach einstündiger Digestion bei 37° C. Albumosen treten nur vorübergehend in geringer Menge auf; echtes Pepton ist weder in der Hefe noch im Presssaft zu finden. Das Optimum der Temperatur für die Wirksamkeit des Enzyms liegt zwischen 40 und 45° C., die Tödtungstemperatur bei 60° C., die Dauer der Wirksamkeit bei 37° nur 9 bis 15 Tage. Sauerstoffzufuhr befördert die Proteolyse, Antiseptica wirken nicht hemmend in den gebrauchten Mengen, ausser Sublimat und Phenol. Das Enzym stellt insofern einen neuen Typus dar, als es bezüglich der Reaction den peptischen, bezüglich der Verdauungsproducte den tryptischen, in seinem Verhalten zu den Peptonen keinem der bekannten Enzyme entspricht. Es lässt sich in verhältnissmässig reinem Zustande darstellen und ist dann mit Alkohol, Bleiacetat, Mercurinitrat und -chlorid fällbar, ist coagulirbar, aber nicht dialysirbar und giebt weder die Millon'sche noch die Biuretreaction. Es ist, wahrscheinlich als Zymogen, unter allen Umständen in der Hefe enthalten, kann aber von normalen Zellen zur Nutzbarmachung extracellulärer, colloïdaler Eiweissstoffe nicht secernirt werden. Es dient im normalen Plasma, continuirlich durch Säurezutritt aus dem Zymogen freigemacht, zur Bewerkstelligung des continuirlichen Abbaues, der intracellulären Desassimilationsvorgänge. Vermuthlich sind auch in vielen anderen pflanzlichen und thierischen Zellen proteolytische Enzyme enthalten, für die die Verfasser die Gruppenbezeichnung „Endoenzyme" vorschlagen.

Ueber das die Spaltung des Indicans bewirkende Ferment, das *Indimulsin,* berichtete Hazewinkel[1]).

Notiz über das Myrosin; von Th. Bokorny[2]). Wie Spatzier gezeigt hat, kommt das Myrosin bei vielen Cruciferen sowohl in der Pflanze selbst als auch im Samen vor, doch soll es bei einigen, z. B. Capsella bursa pastoris fehlen. Aber nicht nur bei den Cruciferen, sondern auch in der Epidermis von oberirdischen Theilen einiger Resedaceen, sowie in deren Samen ist es nachgewiesen worden, ferner in den Samen (nicht in den anderen Theilen) einiger Violaceen und Tropaeolaceen. Verf. hat neuerdings Versuche über die Verbreitung von Myrosin oder myrosinähnlichen Fermenten angestellt. Er fand es in den jungen Früchten mit jungen Samen von Phaseolus vulgaris, nicht aber in den reifen Bohnen. Erbsen-Samen enthalten dagegen Myrosin,

1) Chem.-Ztg. 1900, 409. 2) ebenda S. 771.

ebenso Linsen- und Wicken-Samen, letztere aber wenig, auch in den Wurzeln von Daucus Carota und Petroselinum sativum waren kleine Mengen von Myrosin nachweisbar, ebenso im Schnittlauch, etwas mehr in den Zwiebeln. Von den Compositen wurden das Kraut von Aposeris foetida, die Samen von Artemisia Dracunculus und die Blätter von Inula Helenium mit negativem Erfolge auf einen Gehalt an Myrosin geprüft, desgleichen von den Ranunculaceen das Kraut der Paeonia, von den Euphorbiaceen das Kraut der Euphorbia Cyparissias. Ebenso wenig konnte es in Kraut und Blüthen von Saponaria officinalis, Borago officinalis, Salvia officinalis, Campanula rotundifolia, in den Blüthen von Sempervivum tectorum, im Mauerpfeffer (Sedum acre) und in Rheumblättern gefunden werden.

Ueber die Verdauung des Fibrinses und des Eiweiss durch Papaïn. V. Harlay[1]) hat festgestellt, dass man durch die Tyrosinase von Russula delica die peptischen Verdauungsproducte des Eiweiss und Fibrins von den pankreatischen unterscheiden kann, da letztere mit dem Reagens eine rothe, dann schwarz werdende Färbung geben, während erstere eine rothe, dann grün werdende Färbung zeigen. Er fand weiter, dass die Verdauungsproducte mit Papaïn, welches er aus dem Milchsaft von Carica hastifolia herstellte, zunächst nach dem Zusammenbringen mit Tyrosinase eine Rosafärbung, dann intensiv rothe Farbe zeigten, die nach einigen Stunden in grün umschlug, welche sich von dem durch peptische Verdauung hervorgerufenen durch grössere Farbenreinheit auszeichnet, der Ton ist blauer. Die papaïtischen und peptischen Verdauungsproducte scheinen mit Tyrosinase identische Farbkörper zu bilden, die aber bei der peptischen Verdauung von verschiedenen anderen färbenden Substanzen begleitet sind, die durch Zink und Salzsäure zerstört werden. Die papaïtische Verdauung steht also der peptischen sehr nahe.

Die Versuche über die Wirkung des Papaïns auf Pepsin und Pankreatin von V. Harlay[2]) hatten folgende Resultate: 1. Das Pankreatin und Papaïn zersetzen sich nicht gegenseitig, sondern vergrössern ihre Wirkung. 2. Pepsin reagirt nicht deutlich auf Papaïn. 3. Papaïn in neutraler oder schwach saurer Lösung zerstört das Pepsin.

Verschiedene Verfahren zur Pepsinbereitung. Nach der Vorschrift von Beale[3]) wird die Schleimhaut der frischen Schweinsmagen von den anhaftenden Muskeltheilen, Futterresten u. s. w. befreit und mit einem stumpfen Messer abgekratzt, die klebrige Masse auf Glasplatten gestrichen und bei 38° C. getrocknet und zerrieben. Besser werden die gereinigten Innenhäute der Schweins- oder Schafsmagen zwei Stunden lang mit Wasser von 16° C. macerirt, dann die Flüssigkeit abgegossen und mit Bleiacetatlösung

1) Chem.-Ztg. 1900, Rep. 93. 2) ebenda 149.
3) Südd. Apoth.-Ztg. 1900, 563.

vollständig ausgefällt. Der Niederschlag wird gesammelt, gewaschen, und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Das Filtrat wird bei 45° C. zur Pastenconsistenz eingedampft, auf Glasplatten gestrichen und getrocknet. Nach einer anderen Modification wird die zerhackte Schleimhaut in mit Salzsäure angesäuertem Wasser mehrere Tage macerirt, unter Zusatz von etwas Chloroform zur Verhinderung von Fäulniss. Die Flüssigkeit wird abgegossen, nach 24stündigem Stehen von dem ausgeschiedenen Schleime getrennt und mit Salz gesättigt. Dadurch wird das Pepsin ausgeschieden, schwimmt auf der Oberfläche und kann abgeschöpft werden. Durch nochmaliges Lösen und Aussalzen wird es gereinigt. Zuletzt wird es nochmals mit Wasser aufgenommen und mit methylirtem Spiritus gefällt; dann resultirt ein fast aschefreies Pepsin. Das Salz kann auch durch Dialyse schnell entfernt werden.

Eine Reihe von *Handelssorten des Pepsins,* welche nach Angabe der Fabrikanten den Anforderungen des Arzneibuches entsprechen sollten, wurde von G. u. H. Frerichs [1]) einer diesbezüglichen Prüfung unterworfen. Die Untersuchung ergab, dass, von ca. 40 Proben (14 verschiedene Sorten) nur 4 den Anforderungen genügten, 13 Proben konnten als mittelmässig bezeichnet werden, während die übrigen Proben durchaus ungenügend waren. Zur Ausführung der Prüfungsvorschrift des Arzneibuches empfehlen Verff. mit der eigentlichen Probe gleichzeitig eine Controlprobe mit einer grösseren Menge (etwa 0,5 g) Pepsin anzusetzen. Beide Proben müssen bei Beendigung des Versuches gleiches Aussehen zeigen, da nach der Vorschrift des Arzneibuches 0,1 g Pepsin 10 g Eiweiss völlig, d. h. ebenso vollständig wie 0,5 g Pepsin lösen soll. Zur Erzielung der Temperatur von 45° empfiehlt sich die Anwendung eines Wasserbades, in welches man die Probekölbchen hineinhängt. Die Anwendung eines Luftbades ist nicht zweckmässig. Die Zeit von einer Stunde muss genau innegehalten werden.

Untersuchung von Pepsin; von J. Slis [2]). Der Umstand, dass Pepsin in 4 ‰ Salzsäure das Eiweiss langsamer löst, als in einer $2^1/_2$ ‰ Säure, bewog den Verfasser, zu untersuchen, bei welchem Gehalt an Säure das Pepsin am schnellsten zur Wirkung kommt und gleichzeitig, welchen Einfluss die Form des Eiweisses hat. I. 5 g trockenes Hühnereiweiss wurden in Wasser gelöst, durch Watte und dann durch Filtrirpapier filtrirt und auf 750 cc aufgefüllt, diese dann auf fünf Erlenmeyer'sche Kölbchen vertheilt. Eine Trockenrestbestimmung ergab in jedem Kölbchen 750 mg aufgelöstes Eiweiss. Die Kölbchen wurden zehn Minuten in kochendes Wasser gestellt, dann auf 40° abgekühlt. Einem jeden wurden 100 mg Pepsin und der Reihe nach 1, 2, 3, 4, 5 ‰ Salzsäure zugesetzt, sie wurden dann mit einem Wattepfropf geschlossen und in den Thermostat bei 40° gebracht.

1) Apoth.-Ztg. 1900, 512.
2) Nederl. Tijdschr. voor Pharm. Chemie en Toxikol., Mai 1900.

Es zeigte sich dann, dass

No. 1 mit 1 ‰ Salzsäure und 100 mg Pepsin in $1^1/_4$ Stunden klar war
„ 2 „ 2 „ „ „ „ „ „ $1^3/_4$ „ „ „
„ 3 „ 3 „ „ „ „ „ „ $2^1/_4$ „ „ „
„ 4 „ 4 „ „ „ „ „ „ $3^1/_4$ „ „ „
„ 5 „ 5 „ „ „ „ „ „ 4 „ „ „

Die Kölbchen blieben dann bei derselben Temperatur, um die Umsetzung des Eiweisses in Hemialbumose und Pepton der Zeitdauer nach zu beobachten. Sie wurde controllirt durch Zusatz von 1 cc starke Salpetersäure auf 10 cc Flüssigkeit. No. 1 war in sechs, No. 2 in sechs und einer halben Stunde peptonisirt. Trockenes Eiweiss, auf gleiche Weise behandelt, gab ungefähr dasselbe Resultat. Dann wurde die Probe gemacht mit 1, $1^1/_4$ und $1^1/_2$ ‰ Salzsäure. Ausser einem geringen Vorsprunge bei $1^1/_4$ ‰ Säure waren alle Lösungen in Fünfviertelstunden klar. Der Versuch der Peptonisirung entsprach dem vorigen Resultat.

II. 9 g getrocknetes Eiweiss wurden auf dieselbe Weise behandelt wie bei der vorigen Probe. Der Trockenrest betrug 1,34 g per 150 cc, ungefähr also entsprechend 10 g gekochten Eiweisses. Die Versuche mit $1^1/_4$, 2 und 4 ‰ Salzsäure sprachen wieder zu Gunsten von $1^1/_4$ ‰. Die Lösung vollzog sich in 3, die Peptonisirung in 12 Stunden. 1,34 g Eiweiss in 100 cc Wasser aufgelöst und nach dem Kochen zu 150 cc aufgefüllt, hatte etwas mehr Zeit zur Lösung nöthig, 1,17 g Eiweiss in 50 g Wasser gelöst und auf 150 cc aufgefüllt, gebrauchte $3^1/_4$ bis $3^1/_2$ Stunden. Die meiste Zeit gebraucht Eiweiss, welches ohne Wasserzusatz gekocht ist, nämlich 6 Stunden. Hiervon ausgehend wurde die Probe gemacht, das Pepsin in kürzerer Zeit zu untersuchen, und zwar unter Anwendung von frischem Eiweiss. Dieses wurde geschlagen, durch Gaze, durch Filtrirpapier filtrirt und nach der Verdünnung mit Wasser und wie unter I. behandelt. Die Flüssigkeit enthielt 1 g Eiweiss in 150 cc Wasser. Beim Säurezusatz wirkte $1^1/_4$ ‰ Salzsäure wieder am günstigsten, nämlich in einer halben Stunde. Auffallend ist der grosse Zeitunterschied für frisches und getrocknetes Eiweiss. Die kurze Zeitdauer und die Umständlichkeit des Filtrirens führten zu folgender Methode: 10 g frisches Eiweiss wurden in 150 g Wasser gelöst und zu der trüben Flüssigkeit die Säure und das Pepsin gegeben, um zu sehen, in welcher Zeit die Peptonisirung stattgefunden hatte. Dieselbe schien in 9 Stunden vor sich gegangen zu sein bei $1^1/_4$ ‰ Salzsäure, ein stärkerer Säurezusatz verlangsamte die Reaction.

Schliesslich wurde 1. ein Ei zehn Minuten lang gekocht, die Lösung fand statt bei Zusatz von $1^1/_4$ ‰ Salzsäure in $5^1/_2$ Stunden
„ „ „ 2 „ „ „ 6 „
„ „ „ 4 „ „ „ 7 „

2. ein Ei wurde $4^1/_2$ Minute gekocht. Die Lösung fand statt bei Zusatz von $1^1/_4$ ‰ Salzsäure in 4 Stunden
„ „ „ 4 „ „ „ 6 „

Man kann danach als 100 %iges Pepsin dasjenige an-

sehen, welches mit $1^{1}/_{4}$ ‰-Salzsäure 10 g gekochtesEiweiss in 4 Stunden löst.

Diese Klassification ist nach J. B. Nagelvoort[1]) ungenau und kann leicht zu falschen Schlüssen führen. Nach dem gewöhnlichen Sprachgebrauche ist z. B. ein 96 %iges Glycerin ein solches, welches in 100 Theilen 96 Theile (96 %) Glycerol enthält, ein 90 %iger Alkohol ein solcher, der 90 % absoluten Alkohol hat; so würde ein 100 %iges Pepsin den höchsten Wirksamkeitswerth haben. Da bei den Enzymen dieses sogen. proteolytische Vermögen soviel bedeutet, als dass dasselbe z. B. 4000 mal sein eigenes Gewicht an hart gekochtem Eiweiss löst, so würde ein 100 %iges Pepsin sehr minderwerthig sein. Richtiger heisst es daher 1 : 4000, d. h. 1 Theil Pepsin löst 4000 Theile hart gekochtes Eiweiss. Zum pharmaceutischen Gebrauch schlägt Nagelvoort für Pepsin folgende Untersuchungsmethoden vor. 1. Er verdünnt 5 cc Salzsäure auf 1 Liter mit destillirtem Wasser. 2. Löst er in 100 cc dieses sauren Wassers 0,1 g Pepsin; 1 cc entspricht also 0,001 Pepsin. 3. Kocht er etwa 5 Hühnereier 15 Minuten, vom Beginn des Kochens an gerechnet, und reibt das Eiweiss, sorgfältig vom Eigelb getrennt, durch ein Sieb von Kupferdraht mit der Maschenweite, welche die gewöhnlichen Drahtnetze des Laboratoriums haben. 4. Richtet er sich fünf bis sechs Nessler'sche Glascylinder von 100 cc Inhalt her, die in ein Wasserbad, ähnlich dem Soxhlet-Apparat von 15 cm Höhe, 20 cm Breite und 10 cm Tiefe passen. 5. Befestigt er zweimal soviel durchbohrte Kautschukplättchen, als Glascylinder im Gebrauch genommen sind, an Glasstäben (je zwei an einem Glasstabe in einem entsprechenden Abstande), die 4 - 6 cm länger sind als die Glascylinder. Dann werden 10 g des durchgeriebenen Eiweisses mit soviel des salzsäurehaltigen Wassers verrieben, dass ein Cylinder annähernd voll wird. So werden die 5—6 Cylinder, welche mit 1—5 bezw. 6 bezeichnet sind, beschickt. Der Zeitersparniss wegen lässt man das zum Kochen der Eier verwendete Wasser langsam auf 38° C. erkalten und erwärmt gleichfalls die saure Pepsinlösung auf 38°, stellt die Cylinder ins Wasserbad und setzt den einzelnen Cylindern 1, 2, 2,8, 3, 4, 10 cc der Pepsinlösung zu. Das Verhältnis des zu prüfenden Pepsins zum Eiweiss würde also sein:

1 cc	der	0,1	g	Pepsinlösung	= 1 : 10000
2 „	„	0,1	„	„	= 1 : 5000
2,8 „	„	0,1	„	„	= 1 : 3500
3 „	„	0,1	„	„	= 1 : 3300
4 „	„	0,1	„	„	= 1 : 2500
10 „	„	0,1	„	„	= 1 : 1000

12, 20, 25 cc der Pepsinlösung würden die Verhältnisszahlen

1) Apoth. Ztg. 1900, 485.

erniedrigen auf 800, bezw. 500, 400. Die Cylinder werden nun bis zu 100 cc aufgefüllt und die Flüssigkeiten in denselben mit den Glasstäben vorsichtig auf und nieder bewegt. Dabei wird der Zeitpunkt notirt, wann das Eiweiss bei 38° gelöst ist. Nach der 1 : 1000 Probe würde sich die Anwendung auf andere Zahlen nach dem Verhältniss regeln: $^{10}/_{6}$ = 1,66 cc = 1 : 6000; $^{10}/_{7}$ = 1,45 cc = 1 : 7000 usw. Betreffs der an ein gutes Pepsin zu stellenden Ansprüche braucht das Arzneibuch also nur zu bestimmen, in wie viel Zeit bei 38° C. ein Pepsin, z. B. in einem Verhältniss zum Eiweiss von 1 : 3000 das letztere zu lösen vermag.

Die Prüfung von Pepsin, welche sich in der Regel lediglich auf ihre verdauende (lösende) Kraft dem Eiweiss gegenüber beschränkt, wünscht H. Hoseason[1]) dadurch einheitlicher zu gestalten, dass er die peptonisirende Kraft des Pepsins feststellen lässt und zwar unter Zuhilfenahme von Syntonin (Acidalbumin). Man lässt gewogene Mengen Syntonin und Pepsin in salzsaurer Lösung bei 100° F. (= 37,7° C.) eine Stunde lang auf einander einwirken, entfernt das unveränderte Syntonin und die Proteosen mittelst Zinksulfats, fällt das Pepton durch einen Ueberschuss von Bromwasser von bekanntem Gehalt, filtrirt und titrirt das überschüssige Brom.

Ueber das Lösungsvermögen des Pepsins; von Jean Effront[2]). Das Pepsin besitzt ebenso wie die Amylase gleichzeitig eine lösende und eine hydratisirende Wirkung. Die verdauende Kraft des Pepsins hängt vom Säuregehalt des Mediums, von der Natur der vorhandenen Säure und vom Feinheitsgrade des betreffenden Eiweisses ab. Am günstigsten wirkt ein Gehalt von 1,5 g Salzsäure oder 3 g Schwefelsäure pro Liter auf feuchtes Fibrin oder auf eine Emulsion von geronnenem Eiereiweiss. Während jedoch unter den gleichen Bedingungen durch die dosis optima der Salzsäure 88 % Fibrin gelöst wurden, vermochte die dosis optima der H_2SO_4 nur 43 % in Lösung zu bringen. Wurde das geronnene Eiereiweiss nicht in Form einer Emulsion, sondern nur in fein zerschnittenem Zustande angewendet, so stieg die dosis optima der Salzsäure auf 3 g und die der H_2SO_4 auf 5 g pro Liter. Eine Methode zur Bestimmung der Activität des Pepsins beruht auf der Beobachtung, dass eine zweckmässig bereitete Emulsion von geronnenem Eiweiss eine weisse, opake Flüssigkeit vorstellt, die nicht früher durchsichtig wird, bis die letzte Spur Eiweiss gelöst ist. Bestimmt man also die Zeit, die nöthig ist, um die weisse Farbe eines bestimmten Volumens dieser Flüssigkeit gerade verschwinden zu machen, so hat man damit ein Maass für die Activität des Pepsins. 10 cc einer mit Hilfe von 3 ‰iger Salzsäure hergestellten Eiweissemulsion, die 0,16 g trocknes Eier-

1) Pharm. Journ. 1900, No. 1553.
2) Bull. de la Soc. chim. d. Paris (3) 21, 683.

eiweiss enthalten, werden mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt, in einem Probirrohr von 18 mm Durchmesser im Wasserbad auf 50° erwärmt und mit $^1/_2$ cc einer 0,5 %igen Pepsinlösung versetzt. Ein Pepsin, welches unter diesen Bedingungen innerhalb 20 Minuten eine durchsichtige Lösung hervorbringt, wird mit der Zahl 100 bezeichnet. Die günstigste Temperatur für das Lösungsvermögen des Pepsins ist 65°, eine Temperatur, die nahe der Grenze liegt, oberhalb welcher das Enzym vollständig zerstört wird. Die Temperatur von 65° ist jedoch nur bei einem Salzsäuregehalt von 1,5 ‰ die günstigste, sie sinkt mit steigender Acidität der Flüssigkeit, z. B. auf 55° bei einem Säuregehalt von 3 ‰, auf 50° bei einem solchen von 4 ‰. — Die Gegenwart chemischer Substanzen in der Lösung beeinflusst in den meisten Fällen die Activität des Pepsins in ungünstigem Sinne. Dieses gilt in erster Linie von den Sulfaten; so sinkt z. B. durch Zusatz von 20 mg Ammonsulfat das Lösungsvermögen des Pepsins um das Vierfache und schon eine Spur $CaSO_4$ verzögert das Lösen des Eiweisses ganz beträchtlich. Weniger ungünstig wirken die Chloride der Alkalimetalle, noch weniger die der Erdmetalle und einiger Schwermetalle, mit Ausnahme des $CaCl_2$, das den gleichen Einfluss ausübt, wie NaCl. Caffeïn, welches die Peptonisirung zu begünstigen scheint, ist dagegen ohne Wirkung auf das Lösungsvermögen des Pepsins. Antipyrin wirkt erst in 1 %iger Lösung hemmend. Die Fettsäuren, Alkohole und Borsäure, letztere in einer Menge von 1,25 %, besitzen keinerlei Einfluss auf die Wirksamkeit des Pepsins. Während Salicylsäure bereits in einer Dosis von 0,0025 % eine Verzögerung hervorruft, ist ein Gehalt von 0,03 % Ammonfluorid noch ohne Wirkung.

Zum Nachweise und der Gehaltsbestimmung des pankreatischen Trypsins benutzt Linossier[1]) 1 bis 2 mm weite, mit durch Methylviolett gefärbter Gelatine gefüllte Röhren von 2 cm Länge, welche in die zu prüfende Flüssigkeit gebracht werden. Nach einiger Zeit misst man die Länge des aufgelösten Gelatinefadens unter dem Mikroskope; man kann danach die Menge des in der Flüssigkeit enthaltenen Fermentes abschätzen. Das Verfahren lässt sich auf alle Fermente anwenden, die Gelatine in neutraler oder alkalischer Zubereitung aufzulösen vermögen.

Pankreon ist ein von Thomas und Weber dargestelltes Präparat, welches, wie M. Gockel auf der Aachener Naturforscherversammlung mittheilte, in hervorragender Weise die Wirkungen des Pankreassekretes aufweist und bis zu 5 Stunden der peptischen Kraft des Magensaftes widersteht. 1 g Pankreon verdaut bei 40° C. von 100 g Eiweiss in 15 Minuten 83 % und enthält ausserdem wirksames amylolytisches und fettspaltendes Ferment. Als Dosis empfiehlt sich 3 Mal täglich 0,3—0,5 g wäh-

1) Chem. Ztg. 1900, Rep. 112.

rend oder nach der Mahlzeit. Weiteres ist über das Präparat bisher nicht bekannt geworden.

Ueber die Individualität der Seminase, eines löslichen Fermentes, welches durch die Leguminosensamen mit gekrümmtem Eiweiss während des Keimprocesses ausgeschieden werden, berichteten Emile Bourquelot und H. Hérissey[1]). Vor einiger Zeit hatten die Verfasser nachgewiesen, dass die Samen von Foenum graecum, der Luzerne und des Johannisbrotbaumes, während des Keimprozesses lösliche Fermente ausscheiden, welche fähig sind, die Kohlehydrate, den Hauptbestandtheil des gekrümmten Eiweisses der Samen des Johannisbrotbaumes und der Cassia unter Bildung von Mannose und Galactose zu hydrolisiren. Es fragt sich nun, ob die Leguminosensamen mit gekrümmten Eiweiss allein diese Eigenschaft besitzen, oder ob sich dieselbe auch bei Samen mit stärkemehlhaltigem Eiweiss, z. B. bei der Gerste, wiederfinden würde. Verfasser haben, um diese Frage zu entscheiden, eine Maceration von gekeimter Gerste, oder auch käufliche Diastase auf das Eiweiss des Johannisbrotsamens einwirken lassen. In beiden Fällen wurde das Eiweiss langsam verflüssigt und zum Theil verzuckert, sodass die Verfasser vor die Frage gestellt waren, ob nicht die sogenannte Diastase und das von den Leguminosensamen mit gekrümmtem Eiweiss zur Ausscheidung kommende Ferment identisch seien. Sie liessen daher auf Stärkekleister und einen Brei des Sameneiweisses des Johannisbrotbaumes einerseits die löslichen Fermente von gekeimter Gerste, andererseits die Fermente keimender Foenum graecum- und Luzernesamen einwirken. Aus diesen Versuchen ging hervor, dass die gekeimten Samen von Foenum graecum und der Luzerne ausser einer geringen Menge von Diastase ein besonderes Ferment enthalten, welches auf die Kohlehydrate des gekrümmten Eiweisses der Leguminosensamen wirkt. Für dieses Ferment schlagen die Verfasser den Namen Seminase vor.

Ueber Schinoxydase, eine aus dem Milchsafte von Schinus molle (falscher Pfefferbaum) dargestellte Oxydase, berichtete Sarthou[2]). Der Baum, zur Familie der Terebinthaceen gehörig, ist in Algier sehr häufig. Der aus Einschnitten der Rinde ausfliessende Saft wird an der Luft dick und schwach blau, dann braun. An der Luft verliert er Wasser und wird hornartig. Auf Hinzufügen von Wasser entsteht sofort eine weisse Emulsion, die sich mit Guajactinctur bläut und Diphenole, Hydrochinon, Resorcin, Pyrogallussäure rasch oxydirt. Ferner wird durch die Oxydase Ferrocyankalium in Ferricyankalium verwandelt. Da sie den Sauerstoff der Luft fixirt, ist sie nach Bour-

1) Compt. rend. 190, 340—342.
2) Chem. Ztg. 1900, Rep. 159.

quelot als Aëroxydase zu bezeichnen. Durch Kochen und Versetzen mit Alkohol wird die Oxydationsfähigkeit zerstört oder vermindert.

Staphylase, nach Doyen[1]), der wirksame Stoff von Saccharomyces Cerevisiae, soll bei Staphylococceninfection angewendet werden. Diese Diastase vertritt in letzterem Falle die sonst gebräuchliche Hefe.

---

1) Rép. de Pharm. 1900.

III. Organo-therapeutische und Serum-Präparate.

Jodgehalt der Schilddrüsen von Schafen; von Th. Suiffet[1]). Der Jodgehalt der Schilddrüsen von Schafen ist nach den Untersuchungen verschiedener Autoren sehr wechselnd. Baumann fand Mengen von 0,026 bis 0,038 %, ebenso fanden Catillon und Lépinois einen sehr verschiedenen Jodgehalt in der Schilddrüse. Baumann machte bereits darauf aufmerksam, dass die Ernährung bezw. das Futter der Schafe von wesentlichem Einfluss auf den Jodgehalt der Drüsen sein könne. Der Verf. hat den Nachweis geliefert, dass im Zusammenhange mit der Fütterung auch die Gegend, in welcher die Schafe gezüchtet werden, einen mehr oder weniger grossen Gehalt der Drüsen an Jod bedingt. Drüsen von Schafen, welche im Innern Frankreichs gezogen waren, enthielten viel weniger Jod als solche, die an der Meeresküste geweidet wurden. Ganz auffallend hoch war der Jodgehalt (0,121 bis 0,140 %, auf frische Drüse berechnet) der Drüsen von Schafen, welche aus den Gegenden Afrikas stammen, wo sich Salzseen befinden und die an Stellen geweidet worden waren, wo Salicornia-, Salsola- und Atriplex-Arten vorkommen. Wenn der therapeutische Werth der Drüsen von ihrem Jodgehalt abhängig ist, so dürften diese Thatsachen bei der Darstellung von Drüsenpräparaten nicht unberücksichtigt bleiben.

Atrabilin ist ein aus der Glandula suprarenalis hergestelltes haltbares Präparat, eine hellgelbe, leicht opalescirende Flüssigkeit von schwach fleischextractähnlichem Geruche, in welcher nach längerem Stehen sich ein geringer, flockiger Niederschlag absetzt. Es bringt nach Wolffberg mit Ausnahme der Mydriasis und Anästhesie alle Symptome, welche das Cocaïn hervorbringt, in unvergleichlich stärkerem Grade hervor. Die Indication für Anwendung des Atrabilins in der Augenheilkunde bilden tiefe Ciliarinjection, functionelle Hyperämie (Ueberanstrengung, Weinen). Es wird verschrieben: Atrabilin 2,0, Acid. bor. 0,5, Aqu. destill. (oder Aqu. rosar.) 10,0. S. Augentropfen[2]).

Epinephrin, der blutdruckerregende Bestandtheil der Neben-

1) Journ. de Pharm. et Chim. 1900.
2) W. Med. Wochenschr. 1900.

niere, ist nach J. Abel[1]) eine besondere unbeständige, basische Substanz von der Formel $C_{17}H_{15}NO_4$. Sie wurde aus dem wässerigen Extracte der Drüse als Benzoylverbindung isolirt, und verschiedene physiologisch wirksame Salze dargestellt. Die freie Base kann nicht ohne bedeutende Veränderung und Verlust der physiologischen Wirkung dargestellt werden. Nach dem Verhalten bei der trocknen Destillation und der Kalischmelze, sowie zu verschiedenen Reagentien und nach der Zusammensetzung besitzt sie Alkaloïdnatur; bezüglich des Kerntypus muss sie zu den Pyrrol- bezw. Skatolbasen gerechnet werden. Bei der Behandlung mit verdünnten Alkalien entsteht ein dunkles Pigment, Epinephrinsäure, ein anderes mit stärkeren Alkalien erzeugtes Product ist basischer Natur von coniin- oder pyridinähnlichem Geruch. Die wirksamen Salze haben bei localer Anwendung eine bedeutende Contractionswirkung auf die Blutgefässe, einen schwach bitteren Geschmack und bringen in geringem Grade Gefühllosigkeit auf der Zunge hervor. Bei trockener Aufbewahrung büssen sie ihre Löslichkeit ein. Sie erregen zuerst, dann lähmen sie die Athmung durch Wirkung auf die Centren; erst später wird das Herz gelähmt. Im normalen Zustande geht das Epinephrin möglicherweise als Uroerythrin in den Harn über, welches den Harnsäuresedimenten eine Rosafärbung ertheilt.

Ixodin nennt Sabbatani das von ihm dargestellte wirksame Ferment eines Extractes von Holzzecken. Dieses mittelst physiologischer Kochsalzlösung hergestellte Extract soll gleich der Secretion der Blutegel die Blutgerinnung verhindern. Das Ixodin setzt bei intravenöser Einspritzung den Blutdruck herab und bewirkt bald Herzstillstand, wie Verlangsamung und Aufhören der Athmung[2]).

Nectrianin wird ein von Bra und Mongour zuerst hergestelltes flüssiges Präparat genannt, welches specifische Wirkung gegen Krebs besitzen soll. Es wird aus Nectria ditissima, dem Krebsparasiten der Vegetabilien, gewonnen und bewirkt bei krebskranken Thieren und Menschen, in Dosen von 5 cc subcutan eingespritzt, eine Allgemeinreaction, welche sich in Temperaturerhöhung, Pulsbeschleunigung, Herzklopfen etc. kundgiebt, während bei Gesunden sich keine Reaction einstellt. Bra und Mongour verabreichten das Mittel namentlich bei Gebärmutterkrebs und sahen stets Verminderung oder völligen Nachlass der Blutungen und der Schmerzen und zeitweise völligen Stillstand im Wachsthum. Die Besserung hielt nur an, so lange die Injectionen gemacht wurden. Das Präparat ist als ein rein locales, symptomatisches Mittel zu betrachten, welches wegen seiner schmerzstillenden Eigenschaften den Morphinverbrauch bei Krebskranken einzuschränken gestattet[3]).

Ueber neue Versuche auf dem Gebiete der Serumtherapie; von

1) Chem.-Ztg. 1899, Rep. 373. 2) Pharm. Rdsch. 1900, 21.
3) Ber. d. ver. Chininfabr. Zimmer & C., Frankfurt.

A. Wassermann[1]). In der Serumtherapie müssen wir unterscheiden zwischen antitoxisch wirkendem Serum, wie Diphtherie- und Tetanus-Serum, welche ein specifisches Gegengift in sich bergen und dadurch das betreffende Toxin an sich zu binden und von den Zellen des vergifteten Organismus fernzuhalten vermögen und zwischen baktericidem Serum, wie Typhus-, Cholera-, Pest-Serum, welche die betreffende lebende Bakterienart abtöten und weiter vollständig auflösen, so dass sie wie Wachs in heissem Wasser verschwinden. Letztere wirken also auf die lebenden Bacterien, erstere auf die Gifte. Wie Ehrlich und Morgenroth fanden, müssen zur Wirkung der bactericiden Sera, also zum Abtöten und Auflösen von lebenden Bacterien zwei verschiedene Substanzen zusammenwirken. Die eine dieser Substanzen ist der sogenannte Immun- oder Zwischenkörper, die andere der sogenannte Endkörper oder Complement. Der Endkörper ist eine Art verdauenden Fermentes, das die Bacterienzelle aufzulösen vermag; der Zwischenkörper dagegen dient nur dazu, dieses Auflösungsferment an die Bacterienzelle zu binden. Der bacterienlösende Endkörper ist nun bei jedem normalen Organismus im Blutserum vorhanden; der Zwischenkörper ist dagegen im normalen Organismus in genügender Menge nicht anwesend. Er entsteht in grösserer Menge erst während des Immunisirungsvorganges, oder nach spontanem Ueberstehen der betreffenden Infection. Das bactericide Immunserum enthält fast nur den Zwischenkörper, und auf diesen hat man bisher allein bei allen Heilungsversuchen mittels bactericiden Serums Rücksicht genommen. Zur Heilung einer Infection gehört aber einmal die genügende Menge des Zwischenkörpers, zweitens aber auch die genügende Menge des Endkörpers. Es wird nun darauf ankommen, für bestimmte Immunsera die richtigen Complemente zu finden, eine Aufgabe, die für die praktischen Bacteriologen in nächster Zeit sehr wichtig werden wird. Das Complement muss ferner nicht nur zu dem Zwischenkörper passen, sondern darf auch in dem inficirten Organismus seine Wirksamkeit nicht verlieren. Verf. konnte bei mit Typhusculturen inficirten Meerschweinchen der Infection Einhalt thun, wenn er gleichzeitig mit dem Immunserum (Zwischenkörper) noch normales, vom Rinde stammendes Serum (Endkörper) injicirte.

Anticarcinom-Serum stellt Court aus vereiterten Krebsgeschwülsten durch innige Zerreibung der ausgeschabten Massen mit reinem Glycerin her. Nach entsprechender Verdünnung und Herabminderung der Virulenz soll das Serum längere Zeit in kleinen Dosen zwei- bis dreimal täglich innerlich gegeben werden. Während der Kur ist strenge Diät und namentlich Vermeidung von Alkohol vorgeschrieben. Court will sehr günstige Erfolge gesehen haben; selbst in stark vorgeschrittenen Fällen soll Beseitigung der Schmerzen, Besserung des Allgemeinbefindens und Ver-

1) Dtsch. med. Wchschr. 1900, S. 285.

langsamung des Verlaufs der Krankheit erzielt werden. Bestätigung ist abzuwarten. Das Anticarcinom-Serum ist etwas anderes als das Anticancrin oder Erysipel-Serum (fälschlich auch Krebs-Serum genannt[1]).

Bierhefe als Gegenmittel für Diphtherietoxin. Bierhefe, obergährige wie untergährige, vermag Diphtherietoxin nach Hallion[2]) zu entgiften, und zwar wirkt die Hefe in der Weise, dass das basische Toxin neutralisirt wird, nicht aber die Hefe auf den Körper selbst einwirkt. Durch die bei der Gährung entstehenden Säuren wird das Toxin neutralisirt und dadurch wirkungslos gemacht. In derselben Weise ist die Wirkung der Hefe bei Furunculose zu erklären, wo es sich um eine Neutralisation der Streptococcen handelt. Hallion empfiehlt zum Zwecke der gründlichen Heilung der Diphtherie Hefepilze auf den Membranen zu züchten.

Tetanusheilserum. Behring[3]) ist es gelungen, ein stabiles Tetanustestgift durch Zusatz von Conservirungsmittel (Malachitgrün, Natriumphosphat und Toluol) herzustellen. Vermittelst dieses kann das in menschen- und thierärztlicher Praxis angewendete Tetanusserum auf seinen therapeutischen Werth hin ebenso zuverlässig beurtheilt werden, wie es beim Diphtherieserum der Fall ist. Dieses Testgift wird in Fläschchen zu 5 cc Inhalt zu wissenschaftlichen Nachprüfungen zu billigen Preisen von den Höchster Farbwerken abgegeben. Behring empfiehlt, das Tetanusantitoxin subcutan in möglichster Nähe der Infectionsstelle einzuspritzen. Es ist nach seiner Ansicht empfehlenswerth, dasselbe in Apotheken und grösseren Krankenhäusern vorräthig zu halten, wodurch die Serumbehandlung am ersten, spätestens am zweiten Erkrankungstage ermöglicht wird. Der Antitoxinbedarf, um eine Heilung herbeizuführen, wächst mit jeder Stunde nach der Infection. Es ist besser, bald nach der Erkrankung eine kleine Dosis Antitoxin einzuspritzen, als die verlorene Zeit nachher durch Vergrösserung der Dosis einzuholen. Für die ständige Versorgung der Apotheken und Krankenhäuser mit Tetanusantitoxin spielt der Preis desselben eine grosse Rolle; Behring hat daher die Höchster Farbwerke veranlasst, dasselbe in einer Dosirung von je 100 A.-E. (Antitoxin-Einheiten) abzugeben.

Ueber Tetanolysin. Nach den Beobachtungen Ehrlich's besteht das Tetanusgift aus zwei Stoffen, dem Tetanospasmin, das die bekannten Erscheinungen der tetanischen Contractur hervorbringt, und dem Tetanolysin, welches hämolytisch wirkt. Das Verhalten des letzteren zu seinem Antitoxin hat nun Madsen[4]) quantitativ verfolgt, und zwar wurden zur Feststellung der Giftneutralisation lediglich Reagensglasversuche benutzt. Der Lösungsgrad wurde colorimetrisch durch Vergleich mit bestimmten Mengen in einem Gemisch von Wasser und Glycerin gelösten Blutes be-

1) Ber. d. ver. Chininfabr. Zimmer & Co., Frankfurt.
2) Schmidt's Jahrb. 1900, No. 7. 17. 3) Deutsche Med. Wochenschrift 1900, 29. 4) Chem.-Ztg. 1899, Rep. 341.

stimmt. Im Tetanolysin müssen, ebenso wie im Diphtheriegift, zwei verschiedene Gruppen angenommen werden, eine haptophore und eine toxophore, von denen die erstere ziemlich stabil, die zweite sehr leicht zerstörbar ist, was durch das Vorhandensein von Toxinen und Toxoïden gekennzeichnet wird.

Tuberkulose-Toxine (Tuberkulol). Im Laufe dieses Jahres ist es Merck gelungen, zum ersten Male ein einwandfreies Tuberkulose-Gift sowohl aus der Bouillon wie aus den Bakterien herzustellen und dadurch die Tuberkulose-Heilserumfrage der Lösung näher zu bringen. Was zunächst das Tuberkulose-Gift anbelangt, so steht Verfasser auf dem Standpunkte, dass sowohl die Gifte, die beim Wachsthum der Bacterien in die Bouillon in Lösung gehen, wie die Gifte, welche im Leibe der Bacterien zurückbleiben, vereint als Ausgangsmaterial für die Bekämpfung der Tuberkulose dienen sollen. Einem derartigen, zur Verwendung am kranken Menschen bestimmten Präparate, hat er den Namen „Tuberkulol" beigelegt. Zur Herstellung des Bouillontoxins wird die giftige Bouillon bei 30° C. im Vacuum auf 1/20 bis 1/50 concentrirt und hieraus dann durch ein geeignetes Verfahren das Gift resp. die Gifte ausgeschieden. Die Werthigkeit dieser Bouillongifte beträgt 0,05/250 und mehr, oder besser gesagt: 1 g dieses Giftes tödtet 5000 und mehr Gramm gesunde, nicht tuberkulöse Meerschweinchen. Ganz anders gestaltet sich das Verfahren zur Extraction der Giftsubstanzen aus den Bacterien. Zur Gewinnung eines Toxines, welches möglichst alle in den Bacillen vorhandenen Stoffe enthalten soll, verfährt Merck in der Weise, dass er die Tuberkelbacillen bei zwischen 35° C. und 100° C. liegenden, in Intervallen von 5, 10 oder mehr Graden steigenden Temperaturen einer fractionirten Extraction mit Wasser oder einem anderen geeigneten Extractionsmittel unterwirft. Die einzelnen Extractfractionen werden dann vereinigt und können bei möglichst niederer Temperatur im Vacuum concentrirt werden. Durch diese Behandlung wird ein Extract gewonnen, welches 75 % und mehr der in den Tuberkelbacillen enthaltenen Toxine aufgenommen hat. Der nach der fractionirten Extraction verbleibende Rückstand betrug nur noch 17 % der gesammten angewandten Bacterienmenge. Es darf übrigens erwartet werden, dass sich durch eine verbesserte Versuchsanordnung diese Ausbeute bis zur quantitativen steigern lassen wird. Aus diesen vereinigten, bei ca. 30—37° C. concentrirten Extracten wird dann, entsprechend dem Verfahren bei der Gewinnung der Bouillongifte, das Gift in concentrirter Form abgeschieden. Die Werthe der Bacteriengifte betragen 0,03/250 oder sind höher, d. h. 1 g des Bacteriengiftes tödtet 7500 g und mehr gesunde, nicht tuberkulöse Meerschweinchen. Die so gewonnenen Gifte stellen nun, zur Trockene gebracht, zwei äusserlich verschiedene Körper dar. Das Bouillontoxin besteht aus mehr oder weniger braunen, geruchlosen Lamellen von sehr hygroskopischer Natur und ist in wenig Wasser leicht löslich. Die Lösung ist dementsprechend, je nach ihrer Concentration,

mehr oder weniger braun. Das aus den Bacterienleibern gewonnene Gift besitzt ein hellgelbes körniges Aussehen und einen eigenthümlichen Geruch; es ist ebenfalls stark hygroskopisch, leicht löslich; die Lösung ist hellgelb bis nahezu farblos und wenig opalisirend. Beide Lösungen reagiren neutral bis schwach alkalisch. In trockenem Zustande, entweder in luftfreien Glasröhrchen eingeschlossen, oder offen im Vacuumexsiccator aufbewahrt, ist das Gift lange haltbar, die Abschwächung ist nur sehr gering. Weniger haltbar sind Lösungen; selbst Zusätze von Glycerin bis zu 50 und mehr Procent verhindern die Abschwächung nicht. Durch Erhitzen auf 100° C. werden Bouillon- wie Bacteriengift vernichtet. Tuberkulöse Meerschweinchen wurden durch beide Tuberkulosetoxine getödtet. Es konnte ferner festgestellt werden, dass die bei der Cultur in die Bouillon übergehenden Gifte des Tuberkelbacillus wie die in der Bacterienhülle zurückbleibenden Toxine wechselseitig die gleiche immunisirende Wirkung entfalten. Nachdem so die Gleichartigkeit der beiden Gifte durch Thierversuche entschieden war, hat Merck zur einheitlichen Weiterführung seiner Versuche die beiden Gifte in dem Verhältniss vereinigt, in dem sie sich während des Culturverfahrens im Brutschrank bilden. Da er aus einem Liter 6 Wochen alter Bouillon-Cultur ca. 10 tödtliche Dosen Bouillongift und 3 tödtliche Dosen Bacteriengift erhielt, so erfolgt die Mischung der Gifte im Verhältniss von 3:1, so dass in einem Gramm, je nach der Stärke der erhaltenen einzelnen Toxine, 20—50 für Meerschweinchen letale Dosen enthalten sind. Einem solchen Toxine, dass stets in grösseren Mengen genau nachgeprüft wird, hat Merck den Namen „Tuberkulol" beigelegt[1]).

Tuberkulinsäure, tuberkulinsaures Tuberkulosamin und tuberkulinsaures Albumin. Mucinfrei gewaschene, dann getrocknete und zerkleinerte Tuberkelbacillen werden mit Wasser ausgelaugt. Aus der durch Centrifugiren von den Bacillen befreiten klaren Flüssigkeit wird das tuberkulinsaure Tuberkulosamin mittels Essigsäure oder Mineralsäuren ausgefällt. Aus dem Filtrate dieser Fällung schlägt salzsäurehaltiger Alkohol die Tuberkulinsäure nieder. Der zuerst gewonnene Niederschlag (das tuberkulinsaure Tuberculosamin) kann durch Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure in Tuberkulosaminsulfat übergeführt werden. Zur gründlicheren Reinigung kann man diese Substanz dann noch in das pikrinsaure Salz verwandeln. Aus dem Sulfat erhält man die freie Base durch Behandeln desselben mit Barytwasser. Laugt man die bereits mit Wasser extrahirten Bacillen mit sehr verdünnter Sodalösung aus, so fällt aus diesen Lösungen essigsäurehaltiger Alkohol eine Eiweissverbindung der Tuberkulinsäure (tuberkulinsaures Albumin) aus. Die immunisirende bezw. giftige Wirkung der drei Substanzen wächst in der Reihenfolge: Säure, Salz, Base, d. h. am schwächsten wirkt die Tuberkulinsäure, am

1) Bericht von E. Merck über 1899.

stärksten das Tuberkulosamin. (D. R.-P. 108516. E. Behring und W. G. Ruppel, Marburg[1]).

Tuberkulin = bernsteinsaures Salz. Die Tuberkelbacillen bestehen nach R. Koch aus dem Tuberkulin, und zwei ungesättigten Fettsäuren deren eine in Alkohol löslich ist, während sich die andere darin nicht löst. Der Gegenwart letzterer schreibt Tavel mit Recht die specifische Ehrlich'sche oder Ziehl'sche Färbung zu. Viquerat[2]) fand bei näherer Untersuchung und möglichster Reindarstellung dieser beiden Fettsäuren, dass sich die in Alkohol lösliche als Palmitinsäure erwies, während Untersuchungen über den hierbei auf dem Filter verbleibenden Rückstand den Nachweis von Bernsteinsäure brachten. Um einige Milligramm der letzteren zu gewinnen, braucht man grosse dicke ausgedehnte Tuberkelaufschwemmungen. Culturen auf dem Proskauer'schen Nährboden (Asparaginglycerin) zeigten keine Spur von eiweisshaltigen Substanzen, die ausgewaschenen Bacillen lösen sich rasch und völlig in gesäuertem Aether auf, ein Rückstand bleibt nicht, und nach Verdunstung des Aethers lassen die gelösten Bacillen die Anwesenheit einer pepton- oder eiweissähnlichen Substanz niemals erkennen. Der Tuberkelbacillus enthält also nur Palmitin- und Bernsteinsäure in Form eines alkalischen Salzes und zwar besteht er aus einer Hülle von palmitinsaurem Salz, die seine Löslichkeit in Wasser verhindert, während das Innere in Punkt- oder Bacillusform das specifische, färbbare, in Wasser lösliche, bernsteinsaure Salz enthält. Nach allem dem Vorerwähnten soll das Tuberkulin TO oder TR kein Proteïn sein, sondern ein chemisch rein definirter Körper. Um das zu beweisen, erhitzte Verf. das Tuberkulin auf 150 und 200° und fand gegenüber den nicht erhitzten keine veränderte Wirkung auf tuberkulöse Thiere. Verkohlt löst es sich in Wasser und Glycerin, hatte an Wirksamkeit nicht abgenommen und erst bei 235° wird es in einigen Minuten völlig vernichtet, bei welcher Temperatur es in weissen, schweren, erstickenden Dämpfen verflüchtigt, welche an den Wänden einer kalten darauf gelegten Porzellanschale leicht sublimiren (Bernsteinsäureanhydrid). Das Tuberkulin reagirt mit Baryumchlorid und Eisenchlorid wie die bernsteinsauren Salze. Mit Salpetersäure behandelt und verdampft erhält man mittelst Alkohol Bernsteinsäure-Krystalle. Tuberkulöse Thiere reagiren schon mit den kleinsten Dosen Bernsteinsäure, wie mit Tuberkulin. Tuberkelbacillen auf 180° erhitzt verlieren ihre Gestalt und schmelzen, im mikroskopischen Präparat erscheinen statt Bacillen fuchsinrothe Häufchen von Bernsteinsäure, die sich in gesäuertem Aether sehr rasch auflösen. Wie weitere Untersuchungen des Verf. zeigen, spielt die Bernsteinsäure die Hauptrolle in der Tuberkulosefrage. Der Tuberkelbacillus oder besser Bernsteinsäurebacillus bildet kein Toxin und wirkt in dieser Hinsicht vielmehr als Erreger einer Diathese. Das Tuberkulin-Glycerinextract, TO oder TR ist nichts anderes

1) Chem.-Ztg. 1900, S. 379. 2) Centralbl. f. Bakteriol. 1899. 293.

als eine wässerige Lösung von einem alkalischen, bernsteinsauren Salz.

Septicidin ist ein Serumpräparat gegen Schweinerothlauf, Schweinepest und Geflügelcholera. Die Einspritzung hat möglichst bald nach der Erkrankung zu erfolgen, bei schweren Erkrankungen muss dieselbe nach einigen Tagen wiederholt werden. Das Präparat wird durch die Rothlauf-Serum-Gesellschaft zu Berlin NW in den Handel gebracht.

Impfstoff gegen Schweineseuche (Pneumoenteritis oder Cholera der Schweine). Nach vielfachen Versuchen gelang es Perroncito und Bruschettini, einen Impfstoff darzustellen, welcher in zahlreichen Fällen mit vollkommenem Erfolge angewandt worden ist. Derselbe kommt durch E. Merck in Darmstadt in flüssiger Form in den Handel. Die Dosis beträgt für ein Thier 3 cc; jedes Fläschchen enthält die zur Impfung von drei Thieren nothwendige Dosis. Die Injection wird an der inneren Oberfläche eines Oberschenkels nach deren Sterilisation mit 1 ‰iger Sublimatlösung oder mit einer 5 %igen Carbollösung ausgeführt. Vor dem Gebrauch muss das Fläschchen gut umgeschüttelt werden. 10 Tage nach der Injection können die Thiere für immunisirt angesehen werden.

Ueber Wesen und Bedeutung der Agglutination. Die Agglutination beruht bekanntlich auf der von Gruber entdeckten Thatsache, dass das Blutserum von Thieren, welche gegen ein bestimmtes Bacterium immunisirt sind, bereits in vitro eine specifische Wirkung auf die betreffende Bacterienart ausübt, d. h. ihre Eigenbewegung aufhebt und die Bildung grosser Bacterienhaufen veranlasst. Letzteres kommt, wie Gruber annahm, dadurch zustande, dass die Oberfläche der Bacterien aufquillt und klebrig wird, in Folge dessen haften die Bacterien aneinander und vereinigen sich zu Häufchen. Diese Theorie wurde jedoch in ihrem wesentlichen Theile von Pfeiffer und Bordet angefochten, welche zeigten, dass die directe Untersuchung der agglutinirten Bacterien gar keine Veranlassung zu der Annahme giebt, dass die Bacterienleiber Veränderungen im Sinne der Gruber'schen Theorie erführen. Kraus fand dann später, dass beim Mischen von Filtraten aus Bacterienbouillonculturen mit specifischen Seris Niederschläge entstehen, diese reissen, wie er annimmt, die Bacterien mit sich und verursachen die Häufchenbildung der letzteren. Nach Malkoff[1]), welcher sich neuerdings mit dieser Frage beschäftigt hat, ist der Vorgang der Agglutination als eine streng nach chemischen Affinitäten verlaufende Reaction zweier bestimmter Substanzen aufzufassen. Die agglutinirende Substanz des Serums rührt von dem „Agglutinin" her, letzteres hat zu dem morphologischen Element, welches es zur Agglutination bringt, eine specifische Bindungsaffinität, indem es nur von diesem und von nichts anderem gebunden wird. Auch M. Hahn und R. Trommsdorff[2]) konnten zeigen, dass die Agglutination ein chemischer Vorgang ist. Es

1) D. med. Wchschr. 1900. 229. 2) Münch. med. Wchschr. 1900. 413.

gelang diesen Forschern nämlich, aus agglutinirten Bacterien das Agglutinin zu extrahiren. Sie befreiten agglutinirte Bacterien durch Centrifugiren und Waschen mit Kochsalzlösung von allen Resten des specifischen Serums, behandelten sie dann mit n/100-Natronlauge bezw. n/100-Schwefelsäure und erhielten so die agglutinirenden Substanzen in den Auszügen. Die Agglutinationsfähigkeit der alkalischen wie der sauren Lösung blieb auch nach der Neutralisation erhalten. Auf die practische Bedeutung der Agglutination hat zuerst Widal aufmerksam gemacht. Er zeigte, dass die Agglutination nicht nur bei experimentell erzeugter Immunität entsteht, sondern dass sie als eine sogleich auftretende Reactionserscheinung des menschlichen Organismus auf die Infection aufzufassen ist und demgemäss in klinisch-diagnostischer Hinsicht von grösstem Werthe sei. Mischt man nämlich eine Typhusbacillenaufschwemmung mit Serum, welches aus dem Blute Typhuskranker erhalten worden ist, auf dem Deckglase und beobachtet unter dem Mikroskope, so sieht man sogleich oder in einiger Zeit Häufchenbildung eintreten. Aehnlich verhalten sich das Serum Cholerakranker gegen die Cholerabacillen und das Serum Pestkranker gegen die Pestbacillen. Vor einem Jahre etwa hat Courmont gefunden, dass das Phänomen der Agglutination auch bei dem Tuberkelbacillus auftritt, In der v. Leyden'schen Klinik zu Berlin hat E. Bendix[1]) in letzter Zeit Versuche ausgeführt, um festzustellen, in wie weit sich diese Serodiagnose bei der Tuberkulose praktisch verwenden lässt. Nach seinen Beobachtungen scheint es, als ob die Serumreaction bei der Tuberkulose nicht nur diagnostischen Werth besässe, sondern dass aus der Intensität der Reaction gewisse Rückschlüsse auf den Verlauf der Tuberkulose zu ziehen seien, d. h. ein Serum mit hohem Agglutinationswerth, welches schon in Verdünnungen von 1:50; 1:40, 1:30 Häufchenbildung hervorruft, stammt im Allgemeinen von weniger fortgeschrittener Tuberkulose her, als ein solches mit niederem Agglutinationswerthe.

---

1) D. med. Wchschr. 1900. 225.

IV. Galenische Präparate.

Allgemeines.

Die galenischen Präparate des neuen Arzneibuches; von Willy Wobbe[1]).

Untersuchung über die Veränderung von Arzneimitteln durch Oxydation; von Nn.[2]).

Ueber die Sterilisation von Arzneilösungen; von Cordier[3]). Sterilisirt man eine Lösung von salzsaurem Morphium im Autoklaven, so tritt zuerst eine starke Bräunung der Flüssigkeit ein, erhitzt man bei 115°, so zersetzt sich das Salz, es entsteht, wenn auch nur in kleiner Menge, Apomorphin, und die sterilisirte Lösung ist unbrauchbar. Filtrirt man Morphiumlösungen durch Porzellan- oder Thon-Filterkerzen, so erhält man zwar auch sterile Lösungen, die Kerzen halten aber einen Teil des Alkaloïds zurück. Bei der Filtration durch eine Porzellanfilterkerze blieb z. B. von salzsaurem Morphin der 25. Teil in der Kerze zurück. Aber noch ein anderer Uebelstand machte sich bei derartig bereiteten Lösungen bemerkbar. Nach einigen Tagen hatte sich in den Flaschen ein öliger Bodensatz gebildet, der schliesslich in Rhomboëdern krystallisirt. Derselbe enthält Morphium, Kieselsäure und ein Erdalkali. Um nun derartige unangenehme Zersetzungen zu vermeiden, schlägt Verf. vor, Morphiumlösungen etc. folgendermaassen zu sterilisiren. In einen Autoklaven bringt man eine Pipette mit Wasser, ein Gefäss mit Marke, das mit Trichter und Filter aus dichtem Filtrirpapier versehen ist und sterilisirt. Nach dem Sterilisiren schüttet man das Salz auf das Filter, giebt aus der Pipette die erforderliche Menge Wasser zu und füllt nach dem Lösen und Auswaschen des Filters zur Marke auf. Die so sterilisirte

1) Apoth.-Ztg. 1900. S. 711. 2) ebenda 1900. S. 840.
3) Bull. d. Scienc. pharm., durch Schweiz. Wochenschr. für Chem. u. Pharm. 1900, S. 120.

Lösung vertheilt man dann mit der üblichen Vorsicht auf sterilisirte Gläser, in denen sie sich unbegrenzt hält. Durch Hitze lassen sich ferner nicht sterilisiren Flüssigkeiten, die phosphorsaure Salze der alkalischen Erden und Eiweissstoffe enthalten; hier muss man auf die Filterkerzen zurückgreifen.

Ueber die Veränderungen der in Glasfläschchen sterilisirten Arzneimittellösungen; von A. Dian[1]). Es wird oft bemerkt, dass die für subcutane Injectionen bestimmten Arzneilösungen, welche in Glasflaschen im Autoclaven bei 115° sterilisirt wurden, gleich nach der Sterilisirung oder kurz nachher eine sichtbare Veränderung erleiden. So scheiden sich aus Alkaloïdsalzlösungen manchmal Kryställchen ab, während die Flüssigkeit trübe und alkalisch wird. Solche Veränderungen sind auf die Qualität des Glases der Flaschen zurückzuführen. Leicht schmelzbares Glas erleidet durch Wasserdampf bei einer Temperatur über 100° eine theilweise Zersetzung, es wird Alkali frei. Böhmisches Glas ist zwar theurer und wird auch weniger leicht verarbeitet, es hat aber den Vortheil, dass bei seinem Gebrauch die Veränderungen von Lösungen vermieden werden.

Aquae.

Zur Darstellung aromatischer Wässer lieferten Criddle und Richtmann[2]) dadurch einen praktisch werthvollen Beitrag, dass sie die Löslichkeit der üblichen Klärmittel in Wasser bestimmten. Dies geschah, indem je 1 Liter Wasser von gewöhnlicher Temperatur durch die einzelnen Klärmittel filtrirt und dann zur Trockne eingedampft wurde. Verfasser fanden so, dass sich in Wasser lösen Kieselguhr zu 13 %, Magnesiumcarbonat zu etwa 3 %, Calciumphosphat zu etwa 6 % und Talcum zu etwa 1,6 % im Durchschnitt. Die gefundenen Zahlen sind je nach der Handelswaare einigen Schwankungen unterworfen. Während jedoch die mit Calciumphosphat und Magnesiumcarbonat geklärten Wässer mit Silbernitrat, Ferrosulfat und Kupfersulfat Trübungen bezw. Niederschläge gaben, blieben die durch Talcum und Kieselguhr geklärten Wässer blank. Ebenso verhielten sich die durch Baumwolle geklärten und die durch Dampfdestillation (aus ätherischem Oel) dargestellten aromatischen Wässer. Die Verfasser empfehlen nunmehr auf Grund ihrer Versuche zur Darstellung aromatischer Wässer aus Oel, das letztere auf Watte zu träufeln, die Watte dann mit dem Wasser zu schütteln und schliesslich durch Watte zu filtriren. So dargestellte Wässer sollen sich lange Zeit in Aussehen und Geruch unverändert halten und sich als Lösungsmittel für jede Art von Arzneimitteln gut eignen.

Zur Bereitung von Bittermandelwasser; von S. Siebert[3]).

1) Boll. chem. farmaz. 1899, 5. 697; Chem. Rep. 1900, S. 5.
2) Archives Pharm. 1900, No. 2. 3) Pharm. Centralh. 1900, S. 47.

5 Theile bittere Mandeln werden, zunächst unter Beihilfe von etwas Wärme, gut ausgepresst und möglichst fein gepulvert, dann mit 1 Theil durch Absieben von gröberen Holztheilen befreiten Buchenholzsägespänen gemischt und die Mischung, mit 1,5 Theilen Wasser angefeuchtet, alsbald auf das Sieb in die Destillirblase gebracht, über Nacht stehengelassen und mit Dampf ohne erhöhten Druck abdestillirt. Das Aufeuchten der Mischung von Mandelpulver und Sägespäne nimmt man am besten in Portionen von 500 g mittelst eines Zerstäubers vor. Den Weingeist bringt man am besten zu $^2/_3$ in die Blase, zu $^1/_3$ in die Vorlage. 5 Theile Mandeln geben etwa 9 Theile Bittermandelwasser.

Ganz ähnlich ist ein Verfahren, welches zur *Darstellung kleinerer Mengen Bittermandelwassers* von ungenannter Seite empfohlen wird. Danach werden die gepulverten Mandeln mit wenig Wasser zu einer festen Paste angestossen, um die Zersetzung des Amygdalins einzuleiten. Die Paste wird über Nacht in einem gut verbundenen Steintopf stehen gelassen und andern Morgens mit einer Mischung aus Buchenholzsägespänen und fein geschnittenem Roggenstroh durch Zusammenreiben mit den Händen gemengt und direct auf das nur mit einer Filtrirpapierscheibe bedeckte Sieb der Destillirblase gebracht. Die Destillation wird sodann wie bei jedem anderen Destillat geleitet, nachdem der nöthige Weingeist theils unter das Sieb, theils in die Vorlage gebracht ist. Sägespäne und Stroh müssen aber vor ihrer Verwendung mit kochendem Wasser angebrüht werden, welches auf einem Sieb wieder so gut abtropfen gelassen wird, dass sie kaum noch feucht sind. Wesentliches Erforderniss ist, dass die Paste möglichst steif ist und mit der Sägespänestrohmischung ein krümeliges Pulver giebt; ist die Paste zu weich, so dass einzelne Fladen oder Klumpen derselben nicht zur Vertheilung gelangen, so umziehen sich dieselben infolge des strömenden heissen Wasserdampfes mit einer Schicht von geronnenem Eiweiss, welches weitere Einwirkung des Dampfes nach innen verhindert und ebenso die flüchtigen Zersetzungsproducte des Amygdalins aus dem Innern nicht entweichen lässt. Das Zerreiben der Paste mit der Sägespänemischung muss natürlich rasch geschehen [1]).

Aqua Aurantii florum. Da nach einem Berichte von O. Schreiber [2]) ein Orangenblüthenwasser stark alkalisch reagiren kann, sobald dasselbe über Magnesia filtrirt wird, so ist es vortheilhaft, dasselbe stets auf seine Reaction, sowie auf Magnesium zu prüfen. Aus Morphinlösungen wird mit einem derartigen Wasser Morphin abgeschieden.

---

1) Südd. Apoth.-Ztg. 1900, No. 10.
2) Pharm. Post. 1900, 5.

Capsulae.

Vorrichtung zur Darstellung von Gelatinekapseln ex tempore nach Lépinois und Michel[1]). An Stelle harter und weicher Gelatinekapseln fabrikatorischer Darstellung, deren Inhalt schwer zu controlliren und nicht selten nur annähernd genau dosirt ist, empfehlen die Verf. in allen Fällen, wo es sich um selten oder nur in geringen Mengen vorkommende Kapseln handelt, die Selbstdarstellung derselben, und zwar auf folgende einfache Weise. Man füllt den Arzneistoff in dünnwandige Gelatineröhren und kneift mit einer für diesen Zweck construirten Zange entsprechend lange Stücke davon ab, nachdem man durch Wägen und Messen der gleichmässig gefüllten ganzen Röhre erfahren hat, wie gross jede einzelne Kapsel sein darf. Durch eine Stellschraube wird die Länge der Abschnitte gesichert, während die stumpfen Schneiden der Zange die einzelnen Stücke nicht nur abtrennen, sondern auch die Ränder der Abschnitte fest zusammenpressen.

Darstellung von wasserbeständigen Gelatinekapseln. (D. R.-P. No. 109611 für the Valentine Extract Company Limited in London.) Um Gelatinekapseln gegen kaltes Wasser unempfindlich zu machen, werden sie etwa zwei Secunden lang in eine Alaunlösung getaucht, welche weniger als 10 %, jedoch mehr als $2^1/_2$ % Alaun enthält. Infolge dieser Behandlung sind sie sowohl gegen die Feuchtigkeit ihres Inhaltes, als auch gegen die von aussen herandringende Luftfeuchtigkeit geschützt, während sie in heissem Wasser oder im Magensafte löslich bleiben.

Ueber die Prüfung von Kreosotkapseln; von G. Bougault[2]). Wenn man ein Gemisch aus fettem Oel und Kreosot auf dem siedenden Wasserbade mehrere Stunden lang erhitzt, so verflüchtigt sich das Kreosot fast vollständig, und man kann aus dem Gewichtsverluste die Menge des in dem Gemisch vorhandenen Kreosots bestimmen. Der Verfasser benutzt diese durch eine Reihe von Versuchen festgestellte Thatsache zur Bestimmung des Kreosots in Kreosotkapseln. Das Kreosot ist in den Gelatinekapseln immer mit einem fetten Oel (Leberthran) vermischt, da es für sich allein die Gelatine angreift. Zur Bestimmung des Kreosots in diesen Kapseln soll man in folgender Weise verfahren. Man wägt ungefähr 20 Stück ab, öffnet die Kapseln, sammelt den Inhalt, zerschneidet die leeren Gelatinekapseln in kleine Stücke und wäscht dieselben mit Aether. Wägt man dann die getrocknete Gelatine, so lässt sich aus der Differenz ermitteln, wie viel Flüssigkeit (fettes Oel und Kreosot) in der einzelnen Kapsel im Durchschnitt vorhanden war. Erhitzt man eine gewogene Menge des Kapselinhaltes fünf Stunden lang auf dem siedenden Wasserbade und wägt dann alle halbe Stunden, indem man bis zum constanten Gewicht weiter erhitzt, so ergiebt sich

---

1) Bull. des Sc. Pharm. 1900, No. 10.
2) Journ. Pharm. Chim. 1900.

aus dem Gewichtsverlust, wie viel in dem angewandten Gemisch Kreosot vorhanden war. Das Ergebniss ist ziemlich genau, wenn man der gefundenen Menge 3 % hinzurechnet. Hieraus lässt sich der Kreosotgehalt der einzelnen Kapsel leicht berechnen. Der Verfasser hat 6 Sorten Kreosotkapseln, welche 0,1 g Kreosot enthalten sollten, von verschiedenen Fabrikanten bezogen und deren Gehalt bestimmt. Von diesen 6 Sorten enthielt nur eine die annähernd richtige Kreosotmenge (0,095 g), während der Gehalt der übrigen einzelnen Kapseln zwischen 0,031 und 0,045 g schwankte. Die Perlen haben durchschnittlich ein Gewicht von 0,37 bis 0,47 g. Ist das Kreosot in dem Oel in einer grösseren Menge als 1:3 vorhanden, so wird die Gelatine durch die Einwirkung des Kreosots milchig getrübt. Haben solche Kapseln ein völlig klares Aussehen, so werden sie nie 0,1 g Kreosot enthalten, denn ihr Inhalt beträgt nur im ganzen 0,13 bis 0,17 g; rechnet man davon $^2/_3$ auf fettes Oel, so würde dies höchstens 0,05 g Kreosot entsprechen.

Emplastra.

Emplastrum adhaesivum. Das Heftpflaster des D. A.-B. III soll nach A. Roderfeld's[1]) Erfahrungen durch Verwendung eines völlig von Wasser befreiten, nicht zu alten Bleipflasters und Zufügen von 3 bis 4 % Adeps Lanae anhydricus in tadelloser Beschaffenheit erhalten werden. Zu langes und kaltes Lagern schädigen bekanntlich die Klebkraft des gestrichenen Pflasters.

Zur Werthschätzung des Belladonnapflasters bezw. zur Bestimmung des Alkaloïdgehaltes desselben wird von F. C. J. Bird[2]) das folgende Verfahren angegeben: 15 g Belladonnapflaster (der englischen Pharmakopöe), 35 cc Chloroform und 5 cc Bleiessig werden gelinde erwärmt und nach eingetretener Lösung mit 4 cc Wasser und 35 cc verdünnter Schwefelsäure (1:12) versetzt. Nach weiterem Erwärmen wird das ausgeschiedene Bleisulfat auf einem Buchner'schen Filter mittelst eines Vacuums abgesaugt, der fein vertheilte Rückstand wiederum mit einem Gemisch aus 10 cc Chloroform, 5 cc verdünnter Schwefelsäure und 10 cc Wasser erwärmt und abfiltrirt. Die vereinigten Filtrate bringt man in einen Scheidetrichter, lässt das Chloroform nach der Trennung (die erforderlichen Falles durch Erwärmen zu beschleunigen ist) abfliessen, wäscht dasselbe zweimal mit 1 cc verdünnter Schwefelsäure und 4 cc heissem Wasser aus, bringt die Waschwässer mit der im Scheidetrichter verbliebenen Mischung zusammen, setzt 20 cc Chloroform und Ammoniak im Ueberschuss hinzu, schüttelt kräftig, trennt die Chloroformlösung von der wässerigen Flüssigkeit, wiederholt das Ausschütteln mit Chloroform zweimal, wäscht die vereinigten Chloroformlösungen mit 5 cc Wasser, welches einen Tropfen Ammoniak enthält, verdampft das Chloroform in

1) Apoth. Ztg. 1899, 748. 2) The Analyst. 1899, S. 175.

einer tarirten Schale, trocknet den Rückstand bei 100° C. und wägt. Den Rückstand löst man dann in 10 cc n/10-Salzsäure und titrirt mit n/100-Natronlauge unter Anwendung von Cochenilletinctur zurück. Multiplicirt man die nach Abzug der verbrauchten cc Natronlauge von 100 verbleibende Zahl mit 0,00287, so erhält man die in 15 g Belladonnapflaster enthaltenen Gramme Alkaloïd. Die durch Wägung und Titration gefundenen Werthe sollen bis auf 5 mg übereinstimmen.

Unter dem Namen *Mollplaste* bringt die Chemische Fabrik Helfenberg A.-G., vormals Eugen Dieterich in Helfenberg bei Dresden ein Salbenpflaster in den Handel, welches die Vorzüge der Pflaster und Salben in sich vereint. Dasselbe ist unter D. R.-P. Nr. 111759 geschützt. Zur Herstellung der Pflaster in weicher Salbenform wird ein antiseptischer Leim in der Weise hergestellt, dass thierischer Leim unter Zusatz von 5 bis 10 % Borsäure und einer entsprechenden Menge Wasser unter 7 Atmosphären Druck erhitzt wird und diese sterile Leimmasse mit gewöhnlicher harter Pflastermasse unter Zufügung auch sonst wohl gebräuchlicher Zusätze, wie Lanolin, Kohlenwasserstoffe, Harze, Glyceride, Kautschuk, Guttapercha, Glycerin und gewünschter Medicamente vermischt wird. Das so erhaltene Gemenge wird durch nochmaliges Erhitzen im Autoclaven auf eine Temperatur von 150 bis 160° C. und darauf folgendes Kaltrühren in eine wirklich weiche, sterile, gut klebende Pflastermasse übergeführt. Die Mollplaste kommt in Tuben von 20 g Inhalt fein parfümirt in den Handel. Die Tuben tragen an der Seite eine Scala, welche die ungefähre Menge Pflaster in Grammen angiebt, welche vermittelst eines beigegebenen Tubenschlüssels (Gebrauchsmusterschutz No. 117967) herausgedrückt werden kann. Die Mollplaste wird mit nachfolgenden Medicamenten in den Handel gebracht: Empl. adhaes., — — salicyl., — aromat., — fuscum, — Hydr. ciner., — Litharg. spl., — — comp., — oxycroc. venale, — Picis flav., — — irritans, — — nigrum, — ad rupturas. — saponat. alb., — — salicyl., — stomach., — Zinci [1]).

Emulsiones.

Unter dem Namen *Gadol* bringt die chemische Fabrik von Reitmeister & Mäusert zu Leipzig eine 50 %ige dauernd haltbare Leberthranemulsion in den Handel, welche geeignet ist, die ausgedehnte Verwendung, die der Leberthran bisher schon besass, bedeutend zu steigern. Das Gadol besitzt einen äusserst angenehmen Geschmack, der den Leberthran absolut nicht mehr erkennen lässt und enthält denselben in höchst feiner Vertheilung; die mikroskopisch kleinen Oelpartikelchen bieten infolgedessen den Verdauungsorganen ungemein viel Angriffspunkte dar und machen so eine ausgiebige Verwerthung dieses leicht verdaulichen

1) Pharm. Ztg. 1900, 482.

Fettes in besonders vollkommener Weise möglich. Man kann deshalb Gadol gewissermaassen als eine künstliche condensirte Milch betrachten, in der das Leberthranfett so fein vertheilt ist, wie das Butterfett in der Milch. Es wird sich daher da besonders gut bewähren, wo es sich darum handelt, eine Hebung des allgemeinen Ernährungszustandes herbeizuführen. Die Fabrik liefert das Gadol allein und ausserdem mit verschiedenen Arzneimitteln versetzt; vorräthig sind Gemenge mit 5 % Kreosotal, ferner mit je 0,05 % Calciumjodid und Eisenjodür [1]).

Extracta.

Neue Wege zur Darstellung von Extracten und Tincturen. Dass die seit vielen Jahren gebräuchlichen Methoden zur Darstellung unserer Extracte und Tincturen den Fortschritten der Wissenschaft und Technik nur in geringem Maasse Rechnung tragen, ist eine bekannte und in der Fachpresse bereits vielfach besprochene Thatsache. Sowohl die Frage, ob Maceration oder Percolation vortheilhafter sei, bewegt seit Langem die in der Praxis stehenden Fachgenossen, als auch die Erwägung, dass der allgemein gebräuchliche Alkohol doch nicht in allen Fällen ausreicht, den Drogen ihre wirksamen Stoffe vollkommen zu entziehen. Die zur Erreichung einer besseren Ausnützung der Drogen und zur Darstellung therapeutisch werthvoller Extracte und Tincturen in den letzten Jahren gemachten Vorschläge sind denn auch ziemlich zahlreich. A. Schneider [2]) hat dieselben unlängst gesammelt und weist an der Hand dieser Zusammenstellung ebenfalls darauf hin, dass die bisher bei uns in Gebrauch gewesene grosse Gleichmässigkeit bei der Herstellung von Tincturen und Extracten, sowie anderen ähnlichen Präparaten nicht berechtigt ist, dass vielmehr nicht nur die Lösungsmittel von Fall zu Fall in geeigneter Weise abgeändert werden müssen, sondern auch soweit erforderlich ein Zusatz chemischer Stoffe vorzunehmen sei. Er verweist dabei auf die Anwendung von Alkalien und Ammoniak zur Umwandlung schwer löslicher Stoffe saurer Natur in salzartige Form (Tinct. Guajaci ammoniata, Extr. Liquiritiae u. s. w.), ferner auf die Anwendung von Magnesia usta bei der Entbitterung von Cortex Frangulae und Cort. Rhamni Pursh., von Alkalicarbonaten bei der Darstellung von Rhabarberpräparaten, von Glycerin bei verschiedenen Extracten u. a. m. und will ferner auch den Säuren einen wichtigeren Platz bei der Darstellung von Tincturen und Extracten eingeräumt wissen. So empfiehlt Schneider Schwefelsäure für China- und Cantharidenpräparate, Salzsäure zur Darstellung verschiedener alkaloïdreicher Extracte, Essigsäure und Weinsäure zu demselben Zweck, und erläutert an verschiedenen Beispielen die eventuelle Zweckmässigkeit solcher Zusätze, an welcher, wenn mit sorgfältiger Beobachtung aller in

1) Pharm. Centralh. 1900, 762. 2) ebenda 1899, No. 50 und 52.

Frage kommenden Factoren vorgegangen wird, wohl Niemand zweifeln kann. Wenn es nicht erwünscht sein sollte, die zum vollständigen Ausziehen der Drogen zugesetzten chemischen Stoffe in den fertigen Präparaten zu belassen, so ist natürlich durch Auswahl jener Chemikalien die Möglichkeit gegeben, dieselben durch Zusatz anderer wieder abzuscheiden. So könnte man z. B. die beim Ausziehen benutzte Weinsäure durch Zusatz von Aetzkali wieder als Kaliumbitartrat abscheiden, oder die verwendete Schwefelsäure durch Calciumcarbonat ausfällen, wie es bei der Herstellung der Tinctura haemostyptica bekanntlich geschieht. In ähnlicher Weise wäre eine Beseitigung der verwendeten basischen Stoffe möglich.

Ueber die Anwendbarkeit verdünnter Essigsäure als Extractionsmittel hat R. Squib[1]) seine bekannten Arbeiten inzwischen fortgesetzt. Auf Grund von etwa 60 mit verschiedenen Drogen und Gewürzen angestellten Vergleichsversuchen glaubt er nunmehr, folgende Hauptregeln für die Extract- und Tincturendarstellung aufstellen zu können: Als schwächste anwendbare Concentration ist eine 10 %ige Essigsäure zu bezeichnen; diese aber extrahirt die Drogen u. s. w. in ganz vorzüglicher Weise, ohne ihre Inhaltstoffe irgendwie anzugreifen oder wesentlich zu verändern. In die fertigen Fluidextracte gehen 6 bis höchstens 8 % Essigsäure. Dieselben mischen sich klar mit Wasser und setzen nicht mehr ab als alkoholische Extracte. Die etwa noch entstehenden Bodensätze enthalten nur indifferente Stoffe, während sämmtliche wirksamen Bestandtheile in die Extracte bezw. Tincturen übergehen. Die Farbe der mit Essigsäure dargestellten Präparate ist in der Regel heller als diejenige der alkoholischen Flüssigkeiten. Als Beispiel führt Verfasser in seiner letzten Veröffentlichung das Extractum Belladonnae an. Dasselbe verhielt sich im Allgemeinen fast ganz gleich, mochte es mit 10 %iger Essigsäure oder mit Alkohol dargestellt sein. Der Alkaloïdgehalt betrug 0,688 und 0,683 %. Die Farbe des essigsauren Präparates war jedoch heller, ferner setzte dasselbe in drei Monaten nicht ab und mischte sich klar mit Wasser.

Ueber den Einfluss des Feinheitsgrades der Ingredienzien auf den Gehalt von Tincturen und Extracten an wirksamen Bestandtheilen; von Ernest Lobert[2]).

Die Alkaloïdbestimmung in den narkotischen Extracten, wie sie das D. A.-B. IV vorschreibt, erscheint nach Untersuchungen von Messner[3]) durchaus nicht einwandfrei: Die Verwendung von Chloroform z. B. findet er unzweckmässig und überflüssig, denn die Alkaloïde wie Atropin und Hyoscyamin gehen auch in Aether allein vollkommen über, ja sogar Strychnin und Brucin lassen sich der wässerigen Lösung durch Aether vollkommen entziehen, nur dass man eine grössere Menge Aether verwenden

1) Amer. Journ. of Pharm. 1900, No. 1.
2) Rev. pharmaceutique 1899, S. 69. 3) Apoth.-Ztg. 1900, 410.

muss. Es ist sogar zu empfehlen, statt der Aetherchloroformmischung 70 g Aether zu nehmen, da man Gefahr läuft, dass beim Eindampfen der Aetherchloroformlösung durch stattfindende Zersetzungen ein Theil des Alkaloïdes verloren geht oder durch Chloridbildung wenigstens sich der nachfolgenden Titration entzieht. Ferner muss man berücksichtigen, dass das zur Titration verwendete Wasser alkalisch sein kann, da es in Glasballons aufbewahrt wird. 90 cc Wasser können nach Messner's Beobachtung 0,2—1 cc $^1/_{100}$ Norm.-HCl neutralisiren, was einen Fehler bis zu 0,2 % Atropin oder Hyoscyamin, bis zu 0,6 % Aconitin verursachen kann. Ein Fehler von 0,2 % ist aber für ein Extract wie Extr. Hyosc., das nur 0,75 % Alkaloïd enthalten soll, grade kein kleiner. Auch die zur Titration und Ausschüttelung verwendeten Gefässe können durch Alkaliabgabe nicht unbedeutende Fehler hervorrufen, die sich zu dem oben erwähnten addiren. Diese und andere Fehlerquellen lassen sich vermeiden, wenn man z. B. bei der Titration die Verwendung von gewöhnlichem destillirten Wasser und Schütteltrichter umgeht. Es gelingt dies, indem man in eine Schüttelflasche 20 cc Wasser und 10 cc Aether nebst 5 Tropfen Jodeosinlösung giebt und diese Mischung mit $^1/_{100}$ Normal-HCl genau auf den neutralen Punkt einstellt. Alsdann giebt man die vorgeschriebenen 50 cc ätherische Alkaloïdlösung zu und titrirt mit $^1/_{100}$ HCl wieder bis zum neutralen Punkt. Die Berechnung ist im einzelnen Falle eine einfache, aber man irrt sich, wenn man glaubt, dass die gefundene Zahl wirklich die Alkaloïdmenge angiebt. Was man mit Aufwendung des für solche Titrationen nöthigen Fleisses titrirt hat, sagt Verf., das kann man in vielen Fällen gar nicht sagen, am allerwenigsten aber z. B. bei Belladonna- und Hyoscyamusextract. Ausser den Alkaloïden bestimmt man zuweilen nicht unbeträchtliche Mengen von organischen Basen mit, die im Pflanzenreiche sehr verbreitet sind (Cholin, Betaïn, Methylamin, Trimethylamin u. s. w., vielleicht auch Ammoniak, das als Ammoniumsalz in den Extracten enthalten sein kann). (? B.) So hat Messner bei der Prüfung indifferenter Extracte wie Extr. Arnicae, Graminis, Liquiritiae u. s. w. nach Vorschrift des Entwurfes, als ob es sich um Bilsenkrautextract handelte, bis zu 0,8 % Hyoscyamin gefunden, d. h. es waren so viel basische Körper vorhanden, die denselben alkalischen Werth wie 0,8 % Hyoscyamin hervorbrachten. Bemerkenswerth ist die vom Verf. noch festgestellte Thatsache, dass Belladonnaextracte innerhalb eines Jahres bis zu 35 %, Hyoscyamusextracte bis zu 80 % ihres Alkaloïdgehaltes durch Zersetzung einbüssten. (? B.)

Auf Grund seiner *Untersuchungen über narkotische Extracte* kommt Anton Altan [1]) zu folgenden Schlüssen: Die narkotischen Extracte — mit Ausnahme von Extract. Cannabis indic., welches noch nicht hinreichend untersucht ist — sollten nur in trockener Form dargestellt werden. Zu ihrer Bereitung stellt man zunächst

1) Contributions à l'étude de quelques extraits narcotiques. Bucarest 1899.

ein Fluidextract her; dieses wird von Gummistoffen, Pektin und ähnlichen Körpern befreit und dann im Vacuum zur Trockene gebracht. Die narkotischen Extracte sollen eine bestimmte Menge des wirksamen Princips enthalten; ausserdem ist die Feuchtigkeit, der Aschengehalt und der Gehalt der Asche an Kaliumcarbonat zu bestimmen. Zur Bestimmung der wirksamen Bestandtheile kommen folgende Methoden in Betracht: Diejenige von Keller (Titriren mit Jodeosin als Indicator) für Extract. Aconiti, Belladonnae, Hyoscyami, Strychni. Extract. Opii soll nach der Methode von Dieterich unter Anwendung von Jodeosin als Indicator bestimmt werden. Die Bestimmung des Digitoxins im Extr. Digitalis und des Cornutins im Extr. Secalis cornuti will der Verf. nach dem Verfahren von Keller ausgeführt wissen.

Ueber die kryoskopische Prüfung der Extracte; von Alex. v. Pohl[1]). Die gewöhnliche Prüfung der Extracte beschränkt sich auf die Bestimmung der Aschenmenge, die Alkalescenz der letzteren, den Gehalt an Alkaloïden etc. Eine kryoskopische Prüfung der Extractlösungen hat bisher nicht stattgefunden; dieselbe stellt aber nach Verfasser eine werthvolle Bereicherung der üblichen Prüfungsmethoden dar. Um vergleichbare Werthe zu erhalten, schlägt v. Pohl vor, die kryoskopischen Bestimmungen in derselben Weise zum Ausdruck zu bringen, wie er solches für den Harn in Vorschlag gebracht hat. Man führt die kryoskopische Bestimmung ($\varDelta$) mit der wässerigen Lösung eines Extractes aus, deren Gehalt an gelöster Substanz (p) durch Gewicht genau ermittelt ist. Die aus der kryoskopischen Bestimmung berechnete absolute osmotische Spannung (Pa) der Lösung wird in Atmosphärendruck zum Ausdruck gebracht. $Pa = 12{,}07\,\varDelta$. Um nun diesen Werth unabhängig von der jeweiligen Concentration und mit anderen Bestimmungen vergleichbar zu machen, berechnet Verfasser ihn für eine 100 %ige Lösung der entsprechenden gelösten Bestandtheile nach der Formel $K_{100} = \frac{1207\,.\,\varDelta}{p}$, wobei p den Gehalt der Flüssigkeit an gelöster Substanz in Procenten ausdrückt. Der osmotische Gesammtdruck eines Lösungsgemisches kann annähernd der gleichen Summe der osmotischen Theildrücke der Lösungscomponenten gesetzt werden. Bei der kryoskopischen Prüfung von Extractlösungen haben wir es mit einer grossen Anzahl verschiedener Componenten zu thun, es kann daher eine solche Bestimmung nur den Werth einer Controllprüfung haben. Danach giebt uns diese Untersuchungsmethode werthvolle Fingerzeige über den Charakter der gelösten Substanzen. Wir wissen, dass $\varDelta$ abhängig ist von der molekularen Concentration, folglich wird der Werth K_{100} umgekehrt proportional der Molekulargrösse sein. Je grösser der Gehalt an Bestandtheilen von geringem Molekulargewicht ist, desto grösser wird K_{100} ausfallen und umgekehrt wird der Gehalt an Substanzen von hohem Molekulargewicht

1) Pharm. Post 1900, S. 621.

ein bedeutendes Sinken des Werthes K_{100} veranlassen. Es lässt sich somit auf diesem Wege die Anwesenheit von Eiweisskörpern, Harzen, Kohlehydraten etc., die sich durch hohe Molekulargewichte auszeichnen, leicht ermitteln. Eine noch bessere Einsicht in die Natur der gelösten Körper erhält man, wenn man die kryoskopische Bestimmung mit Lösungen verschiedener Concentration ausführt. Die Differenzen im Werthe K_{100} geben dann das Dissociationsvermögen der gelösten Substanzen an, was aus einen weiteren Einblick in den chemischen Charakter der gelösten Bestandtheile bietet. Auch für die Erklärung einiger therapeutischen Eigenschaften der Extracte haben solche kryoskopischen Bestimmungen einen grossen Werth, da die osmotischen Spannungen im Organismus eine grosse Rolle spielen. Die kryoskopische Untersuchung einiger Extracte führte zu folgenden Ergebnissen:

	% Lösung	Δ	Pa Atmosphäre	K_{100}
Extr. Belladonnae (Alkaloïdgehalt 1,27 %)	0,3	0,056	0,68	206
Extr. Chelidon. major.	0,319	0,064	0,77	241
„ Graminis	0,452	0,033	0,40	88,4
„ Taraxici	0,402	0,086	1,04	258
„ Opii aquos. (Alkaloïdgehalt 17,6 %)	0,719	0,072	0,87	121
„ Secal. cornut.	0,420	0,089	1,07	255
„ Trifolii	0,468	0,043	0,52	111
„ Hyoscyami (Alkaloïdgehalt 0,72 %)	0,375	0,057	0,69	184
„ Digitalis	0,373	0,046	0,56	150
„ Liquirit. spiss.	0,304	0,042	0,51	168
„ Valerianae fluid.	0,194	0,036	0,43	222
„ Cascar. sagrad. fluid.	0,143	0,010	0,12	84
„ Hydrast. canadens. fluid.	0,163	0,025	0,30	184
„ Gossypii fluid.	0,350	0,133	1,61	460

Einen Beitrag zur Werthbestimmung der Fluidextracte verdanken wir O. Keller[1]) der eine Anzahl selbst dargestellter Extracte mit den Präparaten des Handels verglichen und dabei wiederum bestätigt gefunden hat, dass die selbst hergestellten Extracte die fertig bezogenen entschieden an Güte und Gehalt übertreffen. Die aus ihnen erhaltenen Rückstände und ihr specifisches Gewicht waren durchgängig höher als die der letzteren. Besonderes Gewicht legt Verf. auf die Bestimmung des Trockenrückstandes, welche er folgendermaassen ausführt: 10,0 des Fluidextractes werden in einem genau gewogenen Porzellanschälchen auf dem Wasserbade eingedampft, bis der Rückstand keine Blasen mehr wirft und nicht mehr fliesst. Dann wird auf einer empfindlichen Recepturwaage gewogen, noch eine Viertelstunde erhitzt und wieder gewogen. Die Wägungen in viertelstündlichen Pausen

1) Apoth.-Ztg. 1900, No. 75.

werden so lange wiederholt, bis sich innerhalb dieser Zeit eine Gewichtsabnahme nicht mehr zeigt. Die Operation ist je nach der Art der Extracte in etwa 1—2 Stunden beendet; es wird dabei besonders darauf geachtet, dass das Wasser während der Zeit zwischen zwei Wägungen ohne Unterbrechung im Sieden bleibt. Es genügen natürlich bei hinreichend empfindlicher Waage schon kleinere Mengen, ca. 1—2 g, zur Prüfung. Man erhält nun nach dieser Methode nicht immer einen vollkommen trockenen Rückstand, da einzelne Fluidextracte sich bei der Temperatur des Wasserbades nicht vollständig in die trockene Form überführen lassen. Aber es genügt, einen bestimmten Grad der Austrocknung zu erreichen; dies erzielt man sehr leicht durch genaues Innehalten der Zeit und Temperatur in der oben angegebenen Weise. Ob der Rückstand dann vielleicht in trockenem Zustande nur 20,0 % statt der gefundenen 20,5 % beträgt, ist in praxi gleichgültig, und um grössere Differenzen handelt es sich nicht. Zu beachten ist, dass die Prüfung erst dann einwandfreie Ergebnisse liefert, wenn das betreffende Extract nicht mehr absetzt, was hin und wieder allerdings sehr lange dauert. Verf. hat bezüglich des specifischen Gewichtes und des Trockenrückstandes bei selbst dargestellten Extracten die folgenden Zahlen gefunden:

Extract aus	Spec. Gewicht	Rückstand %
Cascara	1,0830	33,8
Colombo . . .	1,0265	23,7
Condurango . .	1,0150	20,6
Frangula . . .	1,0440	22,0
Hamamelis . .	1,0165	23,1
Hydrastis . . .	0,9780	26,7
Secale	1,0590	18,7
Viburnum . . .	0,9510	16,7

Die betreffenden Extracte waren nach dem D. A.-B. III bezw. dem Ergänzungsbuche dargestellt. Verf. hält es schliesslich für unbedingt nöthig, dass eine untere Grenze für diese Zahlen festgesetzt wird, da seine Untersuchungen von Neuem dargethan haben, dass, wie schon vielfach betont worden ist, die Extracte des Handels je nach der Darstellungsweise, dem Alter der Droge und demjenigen des fertigen Präparates sehr verschiedene Constanten zeigen.

Weitere Beiträge zur *Werthbestimmung der Fluidextracte* lieferten auch H. Frerichs[1]) und Ed. Schmidt[2]). Dieselben gelangten zu ganz ähnlichen Resultaten wie Keller.

Die Isolirung der Alkaloïde aus Fluidextracten zur quantitativen Bestimmung geschieht nach H. M. Gordin[3]) am einfachsten

1) Apoth.-Ztg. 1900, 799. 2) ebenda 877.
3) Archiv d. Pharm. 1900, 340.

in der Weise, dass man eine bestimmte Menge des Extractes mit stark angesäuertem Wasser auf 50 oder 100 cc verdünnt, einige Minuten mit Talkpulver schüttelt, filtrirt und dann einem Theil des Filtrates nach dem Alkalisiren mit Aetzkali mit Aether-Chloroform ausschüttelt. Bei Extr. Hydrastis fluidum wendet man zum Ausschütteln Aether-Benzol (3 + 1) an. Das Berberin wird vor der Behandlung mit Talkpulver durch Zusatz von Jodkalium ausgefällt.

Ueber die Grenzen der Wirksamkeit einiger toxischer Fluidextracte; von C. Bührer[1]). Wie bekannt, schwankt der Gehalt der Drogen an wirksamen Stoffen ganz beträchtlich; er ist abhängig von der Pflanzenspecies, von den Einflüssen des Bodens und des Standortes, den klimatischen und meteorologischen Einflüssen, von dem Alter der Drogen, von der Jahreszeit ihrer Einsammlung, von der Art und Weise der Aufbewahrung und der Verarbeitung der Drogen. Es schien interessant, einmal die Wirksamkeit einiger Fluidextracte durch Thierversuche festzustellen. Verfasser hat diese Versuche mit Extr. fluid. Digitalis, Convallariae, Belladonnae, Colchici und Aconiti ausgeführt und fand zum Theil ganz erhebliche Differenzen, die am stärksten bei Extr. Digitalis fluid. und Extr. Aconiti fluid. ausgeprägt waren, wo sie ca. 400 % betrugen; etwas geringer waren sie bei Extr. Convallariae und Belladonnae fluid. Er mahnt daher zur Vorsicht bei der Dosirung dieser Präparate.

Zur Frage der Untersuchung narkotischer Extracte und über den schwankenden Gehalt an Atropin im Belladonna-Extract; von B. A. Schestopal[2]). Die Schwankungen im Gehalt der narkotischen Extracte an wirksamen Bestandtheilen können einmal dadurch bedingt sein, dass der Gehalt der Drogen an solchen Stoffen wechselt, dass ferner die Darstellungs-Vorschriften der Arzneibücher oft nicht zweckentsprechend sind, und dass schliesslich die Bestimmungsmethoden der Alkaloïde nicht immer einwandfrei sind. So fand z. B. Verf. in ein und demselben Belladonnaextract nach Dieterich 0,703, nach Beckurts 0,886, nach Schweissinger 0,980 und nach des Verf. modificirten Methode 0,991 % Atropin. Verf. hat die Schweissingersche Alkaloïdbestimmung in Extracten wie folgt abgeändert: 2 g Extract werden in 8 cc Wasser und 2 cc Ammoniak gelöst und mit einem Aether-Chloroform-Gemisch ausgeschüttelt, das aus 15 g Chloroform und 25 g Aether besteht. Die Ausschüttelung muss bis zur Erschöpfung wiederholt werden. Die Lösungsmittel werden bei 30—35° verdampft, der Rückstand mit 5—6 cc Wasser versetzt und mit n/100 Salz- oder Schwefelsäure unter Benutzung von Hämatoxylin als Indicator titrirt. 6 käufliche und 2 selbstdargestellte Belladonna-Extracte wiesen folgende Schwankungen auf: (Tabelle siehe folgende Seite.)

1) Correspondenzbl. f. Schweiz. Aerzte XXX, No. 20.
2) Farmaz. Westn. 1900, S. 520; durch Chem. Rep. 1900, S. 356.

	Asche %	Wasser %	Alkaloïdgehalt in Procenten des feuchten Extractes	getrockneten Extractes
A	16,46	28,0	0,501	0,696
B	22,42	25,6	0,985	1,324
C	25,82	23,4	0,347	0,453
D	19,20	18,65	4,822	5,928
E	28,60	29,35	3,275	4,480
F	35,19	20,41	—	—
Aus Blättern . .	12,95	23,25	0,661	0,867
„ Stengeln . .	17,05	19,01	1,827	2,273

Im Extracte F konnte nach 3 verschiedenen Methoden kein Atropin bestimmt werden. Die Schwankungen in den Extracten können sich theilweise durch die bereits genannten Bedingungen, theilweise dadurch erklären, dass ein einmaliges Ausziehen des Belladonna-Krautes mit Wasser genügt, um alles Atropin zu lösen, eine Wiederholung giebt nur weitere Extractivstoffe. Ferner ist das Eindampfen des Auszuges im Vacuum unnütz, da das Atropin durch die Temperatur des Wasserbades nicht zersetzt wird. — Das Extract aus den Blättern war dunkelbraun, das aus den Stengeln bereitete heller, gelbbraun, fast gelb.

Extractum Cascarae sagradae fluidum examaratum; von E. Aweng[1]). In ähnlicher Weise wie aus der Frangularinde, dem Rhabarber und den Sennesblättern hat Verf. auch aus Cort. Cascarae sagradae primäre und secundäre Glykoside erhalten. Die secundären Glykoside sind, soweit es sich wenigstens um Chrysophansäure, Emodin und Emodinglykosid handelt, wirksam, für das Fluidextract dürften dieselben kaum in Betracht kommen, da sie einerseits den Geschmack verschlechtern, andererseits Nachtrübungen verursachen. Es empfiehlt sich daher nur die primären Glykoside zu gewinnen und zu diesem Zwecke die Droge mit Wasser zu erschöpfen. Folgende Vorschrift liefert ein wirksames und geschmackloses Fluidextract: Ein Kilogramm grob gepulverte Sagradarinde wird zweimal nacheinder mit heissem Wasser übergossen und nach 6 Stunden ausgepresst: die Gesammt-Colatur soll $2^1/_2$ Liter betragen, und wird nach Zusatz von 200 cc^3 Salmiakgeist auf dem Wasserbade bis auf 800 cc^3 eingedampft. Dieser Abdampfrückstand, der nicht mehr nach Ammoniak riechen darf, wird nach dem Erkalten mit Kalkmilch bis zur bleibenden alkalischen Reaction versetzt, 4 Tage unter öfterem Umschütteln stehen gelassen und filtrirt; das Filtrat muss alkalisch reagiren. Durch die Kalkmilch wurden Bitterstoff und Emodinglykosid gefällt; das Filtrat säuert man jetzt schwach an mit Weinsteinsäure, um den gelösten Ueberschuss an Kalk zu entfernen, lässt 8 Tage

1) Apoth.-Ztg. 1900, 853.

stehen und filtrirt. Das Filtrat soll nun durchaus keinen bitteren Geschmack mehr aufweisen. Man fügt nun noch 200 cc³ Alkohol hinzu, behufs besserer Haltbarkeit. Unterlässt man den Alkoholzusatz, so entwickeln sich sehr bald auf der Oberfläche der Lösung Colonien von Schimmelpilzen, welche, wie Aweng zu beobachten Gelegenheit hatte, hydrolysirend auf das Glykosid wirken. Entsprechend versüsst und aromatisirt wird dieses Fluidextract bei hartnäcker Obstipation wiederholt selbst löffelweise ohne Widerwillen genommen.

Zur Werthbestimmung von Succus Liquiritiae empfiehlt Hafner[1]) folgende Prüfungsmethoden: 1. Physikalische Eigenschaften. Succus Liquiritiae besteht aus bräunlich-schwarzen Stücken oder Stangen, die angenehm, stark eigenartig süss, nicht brenzlich schmecken und frei von jeder Schimmelbildung sind. — 2. Der Wassergehalt beträgt höchstens 18% und wird durch Trocknen von 2 bis 3 g grob gepulvertem Succus bei 100° C. in einem Platintiegel bestimmt. — 3. Der Aschengehalt (auf wasserfreie Substanz bezogen) bewegt sich in den Grenzen von 5—8 % und wird ermittelt, indem man die Trockensubstanz von 2 zuerst vorsichtig verkohlt und dann bis zur Gewichtsconstanz glüht. — 4. Verunreinigungen. a) Schwermetalle, insbesondere Kupfer, Blei Zink. Die alkalische Asche wird mit etwa 5 cc verdünnter Salzsäure erwärmt, die Lösung filtrirt und mit etwa 5 cc Kaliumacetatlösung versetzt. Auf Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser darf die Mischung nicht verändert werden. — 5. Die wasserlöslichen und wasserunlöslichen Substanzen sind nach Glücksmann[2]) zu bestimmen. Die Grenze für wasserunlösliche Substanzen ist 25%. — 6. Verunreinigungen. Die Prüfung des Rückstandes von 5 auf Mehl, Stärke etc. geschieht auf mikroskopischem Wege. — Zur Prüfung auf alkoholunlösliche fremde Stoffe, wie Dextrin, Gummi, Gelatine usw., werden 20 cc desFiltrats von 5 auf 10 cc eingedampft, mit 40 cc 90%igem Weingeist gemischt, der Niederschlag auf dem Filter gesammelt, mit Weingeist ausgewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen. Er darf nicht mehr als 0,3 g (30%) betragen. — 7. Die Bestimmung der Gesammt-Glycyrrhicinsäure geschieht nach der Methode von Hafner. Es sollen mindestens 7% Gesammt-Glycyrrhicinsäure, auf wasserfreie Substanz bezogen, vorhanden sein. Nach diesen Methoden hat Verf. eine Anzahl Handelssorten von Succus Liquiritiae einer Prüfung unterzogen. Die Resultate sind in einer Tabelle zusammengestellt.

Zur Glycyrrhicinbestimmung im Succus Liquiritiae, wie sie Hafner[3]) im Laufe des vergangenen Jahres in Vorschlag gebracht hat, giebt derselbe nunmehr einige weitere Erklärungen[4]). Zunächst suchte er zu ermitteln, in welcher Form die Glycyrrhicinsäure durch Schwefelsäure gefällt wird, und beantwortet diese

1) Ztschr. allg. Oest. A.-V. 1900 S. 913. Apoth. Ztg. 1900 S.
2) Dies. Ber. 1899, 504. 3) Dies. Ber. 1899, 505.
4) Ztschr. d. Oesterr. Ap.-V. 1900, No. 9.

Frage dahin, dass die Glycyrrhicinsäure in wässriger Lösung mit Schwefelsäure keine chemische Verbindung eingeht und dass die Fällbarkeit der ersteren durch die letztere aus ihrer wässrigen Lösung so zu erklären ist, dass die Glycyrrhicinsäure wohl in reinem destillirten Wasser löslich, in mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser aber unlöslich ist. Ferner prüfte Hafner die verschiedenen Auszugsmittel nochmals nach und fand, dass der wässrige Aufschluss des Succus Liquiritiae den niedrigsten, der von ihm vorgeschlagene Aufschluss mit Alkohol und Schwefelsäure den höchsten Glycyrrhicingehalt erzielen liess. Für die Reinigung der Rohglycyrrhicinsäure hat sich das von ihm angegebene Acetonverfahren als besser erwiesen als die vielfach übliche Reinigung mit Alkohol, Wenn man ammoniakalisches Wasser als Extractionsmittel für den Succus anwendet, so erhält man nach Verf. zwar eine grössere Ausbeute an Rohglycyrrhicinsäure als bei Anwendung von reinem Wasser, jedoch auf Kosten der Reinheit derselben. Da sich der Succus und die Wurzel hinsichtlich der Aufschliessbarkeit der Glycyrrhicinsäure nicht wesentlich verschieden verhalten dürften, so glaubt Verf. die Verwendung von ammoniakalischem Wasser zur Extraction der Wurzel vom chemischen Standpunkte als nicht empfehlenswerth ansehen zu dürfen.

Analyse von Süssholzsaft von Trubeck [1]). Bei der Untersuchung von Süssholzsaft giebt folgende Methode gute Resultate: Man löst 2,0 g Süssholzsaft in 5 cc Wasser, fällt die Gummistoffe und Stärke mit 20 cc Alkohol von 96 % aus, filtrirt und wäscht den auf dem Filter verbliebenen Rückstand mit einem Gemisch aus einem Theil Wasser und vier Theilen Alkohol von 96 % so lange aus, bis die ablaufende Flüssigkeit nicht mehr gefärbt erscheint. Durch Trocknen des Rückstandes bei 105° C. und Wägen desselben erhält man die Menge der in dem Süssholzsaft enthaltenen Gummistoffe sowie der Stärke. Die von den letzteren abfiltrirte Flüssigkeit dampft man auf etwa 1,5 cc ein, löst den Rückstand in 2 cc Eisessig und fügt unter Umschwenken 30 cc absoluten Alkohol hinzu. Nach dem Absetzen des entstandenen Niederschlages filtrirt man durch ein tarirtes Filter, wäscht den Niederschlag mit absolutem Alkohol bis zur neutralen Reaction aus, trocknet drei Stunden lang bei 105° C. und wägt. Der Niederschlag besteht indessen nicht ausschliesslich aus Glycyrrhicinsäure, sondern er enthält noch Alkalien. Zur genauen Bestimmung der Glycyrrhicinsäure muss man den Niederschlag veraschen und $^{7}/_{10}$ des Aschengehaltes von der ursprünglich gefundenen Zahl in Abzug bringen. Die Bestimmung des Wassergehaltes, der in kaltem Wasser löslichen Bestandtheile, der Zuckerstoffe und des Aschengehaltes geschieht in üblicher Weise.

Ueber *Succus Liquiritiae;* von E. Schmidt [2]), Verf. theilt die Ergebnisse eigener wie einer Reihe von anderer Seite erhaltenen Untersuchungsresultate von Succus Liquiritiae mit, aus denen her-

---

1) Journ. Am. Chem. Soc. 1900.

2) Apoth. Ztg. 1900, 216.

vorgeht, dass die Schwankungen in der Zusammensetzung der diversen Handelsmarken recht beträchtliche sind, und dass eine quantitative Prüfung dieses Präparates durchaus nothwendig ist.

Extractum Secalis cornuti; von J. A. Meulenhoff[1]) Mit Bezug auf die Bestimmung der niederländischen Pharmakopöe, welche die Bereitung von zwei wässerigen Mutterkornextracten vorschreibt, darunter eins durch Dialyse, spricht Verf. die Ueberzeugung aus, dass durch Ausziehen des Mutterkorns mit Wasser kein „gutes“ Extract erhalten werden kann. Von den wirksamen Bestandtheilen des Secale corn. kommen in Betracht die Sphacelinsäure und die Alkaloïde. Die erstere ist in Wasser unlöslich, kommt also für das Extract nicht zur Geltung. Da die früher als wirksamer Bestandtheil angesehene Sklerotinsäure oder Ergotinsäure wohl als abgethan angesehen wird, ist für die Beurtheilung der Güte eines Mutterkornextractes die Menge der vorhandenen Alkaloïde von grösstem Belang und der einzige Massstab für die Wirksamkeit des Präparates, wobei die Menge anorganischer Salze und andere wirksame Stoffe als nicht unbedeutende Factoren zu berücksichtigen sind. Vorläufig kommt es Verf. darauf an, zu constatiren, dass ein wässeriges Mutterkornextract nur eine ungenügende Menge der im Rohmaterial enthaltenen Alkaloïde besitzt, was wahrscheinlich mit den besonderen Löslichkeitsverhältnissen von Ergotinin gegenüber Wasser und Säuren zusammenhängt.

Zunächst wurden verschiedene Sorten Mutterkorn untersucht:

Niederländisches	Mutterkorn aus dem Jahre	1897	enthielt	0,11	% Alkaloïd,
deutsches	„ „ „ „	1895	„	0,324	„ „ ,
niederländisches	„ „ „ „	1898	„	0,0976	„ „ ,
deutsches	„ „ „ „	1897	„	0,327	„ „ ,
? mindestens 5 Jahre alt	„ aber			0,292	„ „ .

Dann bereitete Verfasser aus deutschem Secale corn. zwei Extracte, eins durch dreimalige Maceration, eins durch dreimaliges Auskochen mit Wasser, von denen das erstere 0,043 %, das zweite 0,05 % Alkaloïde aufwies. An festen Bestandtheilen ergab das erstere 19,25 %, das zweite 14,75 %, die Maceration lieferte also mehr. Das rückständige ausgezogene Pulver enthielt 0,25 % bezw. 0,3 % Alkaloïd. Eine Controlluntersuchung von Extr. Secalis corn. des Handels ergab einen Alkaloïdgehalt von 0,322 %. Beim Ausziehen des Mutterkorns mit Wasser geht also nur eine geringe Menge der Alkaloïde in Lösung, das Extract hat ungefähr denselben Gehalt an Alkaloïden wie die angewandte Muttersubstanz, während man bei einer Extractausbeute von beispielsweise 20 % einen fünfmal grösseren Alkaloïdgehalt erwarten müsste; aus einem Mutterkorn mit 0,2 % Alkaloïdgehalte müsste also ein Extract mit 1 % Alkaloïdgehalt bereitet werden können, welches ganz andere therapeutische Resultate ergeben würde. Die gangbare Methode der Extractbereitung ist also über Bord zu werfen.

1) Pharm. Weekbl. 1900 No. 14.

Ergotine des Handels. Im Handel befindet sich neben den verschiedenen Pharmacopöepräparaten eine ganze Anzahl von Ergotinen, über deren pharmakodynamische Eigenschaften und Dosirung vielfach Unklarheit herrscht. Die nachfolgenden aus dem Bericht von E. Merck entnommenen Notizen, welche die nothwendigen Angaben in kurz gefasster Form enthalten, werden deshalb sehr erwünscht sein. — Ergotin Bonjean. Wässeriges, rothbraunes, weiches Extract, das durch Zusatz von Alkohol gereinigt ist. 1 Theil entspricht etwa 5–6 Theilen Mutterkorn. Dosis 0,1—0,3 g in Pillen oder subcutan mehrmals täglich. — Ergotin Bonjean depuratum pro injectione. Nach Bonjeans Methode dargestelltes und weiter gereinigtes Extract. 1,5 Theil entspricht 1 Theil Ergotin Bonjean. Dosis 0,5—0,6 g subcutan. — Ergotin Bonjean siccum cum Dextrino ist Ergotin Bonjean, mit gleichen Theilen Dextrin gemengt. Braunes Pulver. Gebraucht wie Ergotin Bonjean, jedoch in doppelter Dosis. — Ergotin Bonjean siccum cum Saccharo Lactis. Ergotin Bonjean, zu gleichen Theilen mit Milchzucker gemengt. Braunes hygroscopisches Pulver, löslich in Wasser. Gebrauch und Dosis wie bei beim vorigen. — Ergotin Bombelon fluidum. (Cornutinum ergoticum.) Schwarzbraune Flüssigkeit. Dosis pro usu interno: 2,0 g (1/2 Theelöffel) pro dosi, nach 10 Minuten wiederholt. Zur subkutanen Anwendung werden in eine 1 cc haltende Pravazspritze 0,2—0,5 cc des Präparates eingesaugt, wonach man die Spritze mit Aqua fontana füllt, umschüttelt und die stets ganz frisch bereitete Mischung injicirt. — Ergotinum Bombelon spissum. Dieses Präparat besitzt die Gestalt eines gewöhnlichen Extractes und ist ausschliesslich zur Darreichung in Pillenform und überhaupt für den innerlichen Gebrauch bestimmt. Lösungen des Ergotins in destillirtem Wasser sind sehr gute Nährmedien für Pilze und es empfiehlt sich daher, die Lösungen zum Gebrauche entweder stets frisch zu bereiten oder denselben Alkohol zuzusetzen. Eine sehr haltbare Lösung erreicht man durch folgende Vorschrift: Ergotini Bombelon spiss. 10,0, Aqua Laurocerasi 7,5, Spiritus Vini rectificatissimi 2,5. SDS.: Nach Bedarf 4—15 Tropfen zu nehmen. — Ergotinum Denzel fluidum. Gereinigtes Extract, das wie das officinelle Extract dosirt wird. Folgende Formeln empfehlen sich für seine Darreichung: a) innerlich: Ergotini Denzel 2,0, Aqua Cinnamomi 180,0, SDS: Täglich 2 bis 3 Esslöffel voll zu nehmen. b) subcutan: Ergotini Denzel 2,5, Boracis 0,25, Aquae destillatae 7,25. SDS: 0,5—1,0 cc zu injiciren. — Ergotinum Kohlmann fluidum. Schwarzbraune mit Wasser mischbare Flüssigkeit. 16 Tropfen (1 g) dieses Präparats entsprechen einem Gramm unentfetteten Mutterkorns. Die Wirkung gleicht der des frischen Mutterkorns. Einmalige Dosis bei Uterusatonie nach der Entleerung 4,0—5,0 g; bei Hämorrhagien wird die gleiche Dosis über den Tag vertheilt. Bei Geburten gibt man zur Erzeugung von Wehen anfänglich 8—12 Tropfen stündlich und erhöht diese Dosis nach Bedarf allmählich auf 20–30 Tropfen. — Ergotinum purum dialysatum Wernich spisssum ist

ein dialysirtes wässeriges Extract aus Mutterkorn, das vorher successive mit Aether und Alkohol behandelt worden ist. Es löst sich sehr leicht in Wasser und wird daher besonders zur subcutanen Anwendung empfohlen. Das Wernichsche dialysirte Ergotin ist reich an Salzen und wird in relativ grossen Dosen (bis zu 2,0 g) und darüber gegeben. — Ergotinum purum dialysatum Wernich liquidum. Ungefähr 2 Theile dieses Ergotins kommen 1 Theile des obigen Präparates gleich. — Ergotinum purum dialysatum Wernich siccum. Enthält die wirksamen Bestandtheile von 1 Theil Ergotin Wernich spissum schon in 0,7 Theilen seiner Substanz. — Ergotinum purum siccum Wiggers ist ein getrocknetes alkoholisches Extract aus unvollkommen entfettetem Mutterkorn bereitet, das nach Kobert meist nur Sphacelinsäure enthält. Es stellt ein braunrothes Pulver dar, das sich in erwärmtem Alkohol löst; die Lösung kann beliebig mit Wasser verdünnt werden, ohne dass Ausfällung erfolgt. — Dosis 0,02—0,05—0,1 g pro dosi, Maximaldosis pro die 0,5 g. — Ergotin Yvon. Schwarzbraunes, einen Zusatz von Aqua Laurocerasi enthaltendes Fluidextract, das aus entfettetem Secale cornutum durch Erschöpfung mittelst verdünnter Weinsäurelösung gewonnen wird. 1 cc Ergotin Yvon entspricht 1 g Secale cornutum pulverisatum. Dosis pro usu interno: 10—20 Tropfen pro dosi; subcutan 1 cc pro die; die Injectionen sind jeden 2. oder 3. Tag zu wiederholen.

Prüfung von Extractum und Tinctura Strychni; nach Alcock[1]) 1 grm des Extractes wird, wenn nöthig unter Erwärmen, in 5 cc Wasser und 10 cc Spiritus (90 pCt.) gelöst und die Lösung durch etwas mit dem Lösungsmittel befeuchtete Watte filtrirt. Dann fügt man 20 cc Aether hinzu, schüttelt kräftig um und lässt die Schichten sich trennen. Darauf gibt man 10 cc verdünnter Schwefelsäure (15 pCt.) hinzu, schüttelt kräftig durch und trennt die Aetherschicht von der wässrigen Flüssigkeit. Dies wird mit nochmals 10 cc Schwefelsäure wiederholt. Man wäscht nun die ätherische Lösung mit Wasser, um etwa anhaftende Säure zu entfernen, trocknet sie und dampft zur Trockne ab. Der Rückstand besteht aus Fett, Harz und anderen Substanzen. Die saure, in der Regel klare, wässrige Lösung enthält dagegen sämmtliche Alkaloïde neben etwas Farbstoff. Man macht dieselbe mit Ammoniak alkalisch, schüttelt zweimal mit je 10 cc Chloroform aus und bestimmt die in dasselbe übergehenden Alkaloïde auf bekannte Weise. Zur Werthbestimmung der Tinctura Strychni mischt man 10 cc derselben mit 20 cc Aether und 5 cc verdünnter Schwefelsäure, schüttelt durch, trennt die Schichten, giebt nochmals 10 cc Aether hinzu, trennt die Schichten wieder und verfährt mit der ätherischen und wässrigen Schicht wie oben angegeben.

Infusa.

Einfache Infusa und Infusa concentrata. Von Gaston Pégurier[2]). Nach Vorschrift der meisten Pharmakopöen müssen

1) Pharm. Journ. 1900. No. 1548. 2) L'Union. pharm. 1900.

die ärztlich verordneten Infusa frisch bereitet werden. Die englische Pharmakopöe gestattet jedoch das Vorräthighalten sogenannter concentrirter Infusa, die beim Gebrauche entsprechend verdünnt werden und dann den frisch bereiteten Präparaten hinsichtlich ihres Aussehens und ihrer Wirksamkeit gleich sein sollen. Der Verfasser hat untersucht, ob diese Angaben zutreffend sind, indem er concentrirte Infusa aus Radix Senegae und Radix Colombo bereitete und diese nach entsprechender Verdünnung mit den frisch bereiteten Aufgüssen verglich. Nach Vorschrift der Pharmacopoea britannica stellt man Infusum Senegae concentratum in folgender Weise her. 500 g Senega-Wurzel werden mit 200 cc 28 %igem Weingeist gleichmässig durchfeuchtet und nach dreitägigem Maceriren mit Weingeist von gleicher Verdünnung percolirt, bis die Gesammtmenge des Percolats 1 Liter beträgt. Durch Vermischen 1 Vol.-Theiles des fertigen Präparats mit 9 Vol.-Theilen destillirtem Wasser soll man ein dem frischen Infusum gleichwerthiges Product erhalten. Das vom Verfasser dargestellte Infusum concentratum hatte nach drei Monaten einen flockigen Niederschlag abgesetzt, nach nochmaligem Filtriren blieb es vollkommen klar und hielt sich unverändert. Das aus dem concentrirten Infusum Senegae bereitete Gemisch und der frisch dargestellte Aufguss zeigten folgendes Verhalten:

	Frisches Infusum	Aus concentrirtem Infusum dargestellt.
Geruch	wenig ausgesprochen	wenig ausgesprochen
Geschmack	bitter	bitter
Farbe	schwach bernsteingelb	bernsteingelb
Mit Wasser geschüttelt	schwach schäumend	stark schäumend
Extractstoffe in 100 cc	0,5	1,59
Organische Extractstoffe	0,46	1,50
Asche	0,04	0,09

Wie aus vorstehendem ersichtlich, ist das aus dem concentrirten Infusum gewonnene Product viel reicher an gelösten Stoffen als der frisch bereitete Aufguss. Es ist dies naturgemäss durch die Bereitungsweise beider Präparate bedingt. Bei dem frischen Aufguss bleibt die Wurzel nur 15 Minuten mit Wasser in Beführung, bei dem concentrirten Infusum wird die Wurzel durch ein Gemisch von Wasser mit Weingeist viel längere Zeit extrahirt. Anders sind die Verhältnisse bei der Colombowurzel. Das Infusum Colombo concentratum wird nach der Pharm. britan. bereitet aus: Rad. Colombo gross. pulv. 500,0, Spirit. (90°) 22,5 cc, Aq. dest. q. s. ad. 1000 cc. Man macerirt die Wurzel 24 Stunden lang mit 500 cc Wasser, presst dann stark aus, wonach der Rückstand abermals 24 Stunden lang mit 500 cc Wasser, presst wieder aus, erwärmt die vereinigten Flüssigkeiten 5 Minuten lang auf 82° C., lässt erkalten, setzt den Weingeist hinzu, lässt absetzen, filtrirt und füllt mit destillirsem Wasser zu 1 Liter auf. Das aus dem so gewonnenen Extract bereitete Infusum und das frisch dargestellte Infusum zeigen folgende Eigenschaften: (Tabelle siehe folgende Seite.)

	Frisches Infusum	Aus concentrirtem Infusum dargestellt
Geruch	deutlich nach der Wurzel	wenig ausgesprochen
Geschmack	sehr bitter	wenig bitter
Farbe	dunkelgelb	citronengelb
Extractstoffe in 100 cc.	0,71	0,31
Organische Extractstoffe	0,60	0,105
Asche	0,11	0,025

Die Unterschiede sind auch hier ganz wesentliche, wenn auch im umgekehrten Verhältniss gegenüber dem Infusum Senegae. Jedenfalls ist aus diesen Ergebnissen ersichtlich, dass für die frisch bereiteten Infusa nicht die aus den concentrirten, extractartigen Präparaten dargestellten Mischungen substituirt werden sollten, da die letzteren in ihrem Aussehen von den frischen Aufgüssen abweichen und von denselben auch hinsichtlich ihrer Wirkung sehr wahrscheinlich verschieden sind.

Oele.

Darstellung medicinischer Oele. Oleum Hyoscyami, Belladonnae und Stramonii, dargestellt durch Extraction des frischen und getrockneten Krautes mittelst Olivenöls, hat F. Schoofs[1]) auf ihren Alkaloïdgehalt untersucht. Seine Ergebnisse zeigt folgende Tabelle:

	Frische Kräuter	Getrocknete Kräuter
Ol. Belladonnae	0,0058 %	0,0022 %
Ol. Hyoscyami . . . , ...	0,0043 „	0,0024 „
Ol. Stramonii	0,0046 „	0,0025 „

Geht man von frischen Kräutern aus, so muss man das in ihnen enthaltene Wasser bei der Darstellung der Oele vollständig verdampfen, sonst fällt der Alkaloïdgehalt sehr niedrig aus. Eine Digestion im Wasserbade ist einer Maceration bei gewöhnlicher Temperatur vorzuziehen, z. B.:

	Maceration	Digestion
Ol. Belladonnae	0,0026 %	0,0046 %
Ol. Hyoscyami	0,0055 „	0,0024 „
Ol. Stramonii	0,0035 „	0,0137 „

Eine möglichst feine Zerkleinerung und lange Einwirkung des Oeles auf die Droge erhöhen natürlich ebenfalls den Alkaloïdgehalt. Besser ist es nach Schoofs aber, diese Oele mit unsicherem und geringem Alkaloïdgehalt durch solche zu ersetzen, welche durch Auflösen von bestimmten Mengen Alkaloïd in fettem Oele gewonnen werden, wie man das ja schon bei Morphin und Atropin thut. Versuche des Verfassers haben ergeben, dass Atropin zu

1) Journ. de Liège; d. Pharm. C.-H. 1900, No. 47.

2,7 % in Olivenöl löslich ist. Diese Löslichkeit kann noch gesteigert werden durch Erwärmen und durch Zusatz von Fettsäuren.

Verfahren zur Herstellung brausender fetter Oele. Die Idee, fette Oele mit Kohlensäure zu imprägniren, ist aus der Beobachtung hervorgegangen, dass man oft schlecht schmeckende Arzneien zusammen mit kohlensauren Getränken verabreicht und der bei Kindern so gefürchtete Leberthran oft in kohlensaurer Emulsion gegeben wird. Uebersättigt man nun z. B. Leberthran direct mit Kohlensäure, so erhält man ein stark brausendes Getränk, welches nur noch einen öligen Geschmack, nicht aber den kratzenden Geschmack des Leberthrans erkennen lässt. Die prickelnde Kohlensäure scheint die Geschmacksnerven entweder abzustumpfen, oder vielleicht gerade geschmacklose Verbindungen mit jenen sonst stark kratzend schmeckenden Körpern einzugehen. Ebenso lassen sich Ricinusöl, Olivenöl etc. mit Kohlensäure imprägniren. Je stärker die Oele abgekühlt, desto besser und mehr Kohlensäure wird aufgenommen; thierische Oele, wie Leberthran scheinen dieselbe mehr und besser zu absorbiren, wie pflanzliche Oele. Ricinusöl ist am schlechtesten zu imprägniren. D. R.-P. 109446. Chem. Fabr. Helfenberg A.-G., vorm. E. Dieterich[1]).

Die polarimetrische Bestimmung von Kampher in kampherhaltigen Oelen; von Norm. Leonard und Metcalfe Smith[2]). Verff. haben bereits früher zwei Methoden zur Bestimmung des Kamphers in kampherhaltigen Oelen mitgetheilt. Die Bestimmung des specifischen Gewichtes solcher Oele gab annähernde, der Gewichtsverlust der Oele beim Erhitzen genaue Werthe. Wie sie jetzt zeigen, giebt die Polarisation noch genauere Zahlen. Von den zur Lösung benutzten Oelen zeigten Olivenöl im 200 mm-Rohr +0,13°, Rapsöle —0,16° bis —0,3°, Sesamöl +1,6°. Mineralöle +0,12° bis +0,42°. Die specifische Drehung des Kamphers, in Olivenöl gelöst, ist ca. 54°, also höher als die von Landolt ermittelte, und nähert sich der absoluten Drehkraft des Kamphers +55,4°. Da ja 1° Drehung im 200 mm-Rohr fast nahezu völlig 1 % Kampfer entspricht, so kann man den Procentgehalt mit genügender Genauigkeit direct ablesen.

Die Prüfung von Oleum camphoratum auf polarimetrischem Wege wird nach E. Dowzard[3]) dadurch ausgeführt, dass man das Oel im 100 mm-Rohr bei 15° C. im Halbschattenapparat prüft und das Ergebniss mit 1,962 multiplicirt. Man erhält so direct den Procentgehalt des Oeles in Gewichtsprocenten. Der Factor 1,962 wurde durch Division des Procentgehaltes durch die Rotation erhalten und entspricht dem Mittel von 30 Versuchsanalysen. Diese polarimetrische Prüfung soll recht brauchbare Resultate ergeben.

1) Chem. Rev. 1900, S. 52.
2) The Analyst 1900, S. 202; Chem. Centrbl. 1900, II., S. 745.
3) Chem. and Drugg. 1900 No. 1048.

Pastilli.

Nachweis von Gelatine in Pastillen und Gummipasten. Um Gelatine, welche unrechtmässig bei der Fabrication von Pastillen und Pasten Verwendung gefunden hat, nachzuweisen, soll man nach P. Carles[1]) in folgender Weise verfahren. Man durchbohrt die zu untersuchende Pastille u. s. w. nach und nach mit einer langen Stecknadel, welche man bis zum Knopf hindurchschiebt, biegt dann die Spitze der Nadel zu einer Oese um und hängt die Pastille über einem Glase Wasser auf, so dass sie in das Wasser eintaucht. Bei gelatinefreien Pastillen und ähnlichen Präparaten lösen sich die löslichen Bestandtheile (Zucker, Gummi) in wenigen Secunden vollständig auf; bei Gegenwart von Gelatine bleibt diese mehrere Tage lang ungelöst und behält die ursprüngliche Form der Pastille. Enthält die Pastille Gelatine, so löst sich die letztere beim Erwärmen mit Wasser auf und kann leicht mittelst Tanninlösung erkannt werden.

Pilulae

Ueber Pillenmassen; von M. Hélonin[2]). In einer Betrachtung über die zahlreichen im Gebrauch befindlichen Hilfsmittel zur Herstellung von Pillen empfiehlt Verf. folgende drei, welche nicht nur überall anwendbar sind, sondern auch fast immer eine gute Pillenmasse liefern, indem die damit bereiteten Präparate auch allen für Pillen zu stellenden Anforderungen genügen — ausgenommen, dass sie nicht lackirt werden können —. Diese drei Hilfsmittel für Pillenmassen sind folgende: 1. Ein Gemisch gleicher Theile Glycerin und Weingeist. 2. Die von der britischen Pharmakopöe angegebene Vorschrift: 1 Theil Traganthpulver wird mit 3 Theilen Glycerin gemischt und 1 Theil Wasser hinzugefügt. 3. Die von deutscher Seite angegebene Vorschrift, die von 2 nur in den Mengenverhältnissen abweicht: Traganth 3, Glycerin 15 Wasser 2.

Pilulae Blaudii. Fassati[3]) befürwortet die Aufnahme folgender erprobter Vorschrift in die österreichische Pharmakopöe: 100 Th. Kali carbon. puriss. erwärmt man in einer Mischung von je 60 Th. Honig und destillirtem Wasser auf einem mässig warmen Wasserbade, setzt dann 150 Th. Ferr. sulf. sicc. hinzu, erwärmt mässig weiter, etwa eine Stunde lang, bis die Masse die Consistenz des Honigs angenommen hat, rührt hierauf eine Mischung von 6 Th. Glycerin und 3 Th. (höchstens 4 Th.) Traganth hinein und schreitet schliesslich zum Formen der Pillen. Dieselben sind dauernd grünlich, brausen in verdünnter Salzsäure auf, sind leicht löslich und zerfallen nicht.

Plenulae Blaudii Meissner. Unter diesem Namen bringt die Berliner Capsules-Fabrik zu Berlin Gelatinekapseln von Pillen-

1) Bull. Soc. Pharm. de Bordeaux, nach Répert. de Pharm
2) Bull d. scienc. pharmacol. 1900, S. 49.
3) Zeitschr. d. allgem. österr. Apoth.-V. 1900, 37.

form in den Handel, welche das Gemisch zur Blaud'schen Pillenmasse mit Leberthran versetzt enthalten. Durch die Tränkung des Gemisches von Ferrosulfat und Kaliumcarbonat mit Leberthran wird die chemische Umsetzung der beiden Stoffe mit Sicherheit bis zur Auflösung im Magen hinausgeschoben, bezw. es wird eine Oxydation des etwa gebildeten Ferrocarbonats verhindert. Nach Angabe der darstellenden Fabrik entspricht jede Plenula 0,032 g Eisenoxydulcarbonat im frisch gefällten Zustande, d. i. der Eisengehalt von zwei Blaud'schen Pillen; ferner enthält jede Plenula 0,12 g. Leberthran.

Die Fabrikation von Phosphorpillen und die dabei zu beobachtenden Vorsichtsmaassregeln: von E. Goede [1]).

Sapones.

Darstellung einer gelatineartigen festen Seife (D. R.-P. No. 113433 für Julius Stockhausen in Krefeld.) Bei der Herstellung des Türkischrothöles aus Ricinusöl hat man entweder dieses Product mit starker Schwefelsäure behandelt (sulfonirt) und dann nach Abscheidung der überschüssigen Schwefelsäure das entstandene Präparat (das Sulfoleat) mit Alkali so weit abgedampft, dass es sich in Wasser milchig löst und auf Zusatz von etwas Alkali eine klare Lösung giebt, oder aber man hat direct die freie abgeschiedene Oelsäure mit Alkali versetzt, um Lösungen ähnlicher Art zu erhalten. Die Menge des zugesetzten Alkalis ist bei der Herstellung des sulfonirten Türkischrothöles eine verhältnissmässig geringe, denn die verwendete Menge NaOH beträgt nicht über 2 % vom Gewichte des ausgewaschenen Sulfoleates. Das Erhitzen des Sulfoleates für sich oder bei der Neutralisation mit Alkalien wird bei der Herstellung des sulfonirten Oeles peinlichst vermieden. Das vorliegende Verfahren beruht nun auf der Beobachtung, dass bei Anwendung erheblich grösserer Mengen Alkali beim Neutralisiren durch Erhitzen eine Zersetzung nicht mehr eintritt, sondern infolge Bindung einer grösseren Menge Base ein neues Product entsteht, welches trotz der angewendeten grösseren Menge Alkali sauer reagirt (aber durch Anwendung eines Ueberschusses von Alkali auch neutral und alkalisch hergestellt werden kann), sich trotz der sauren Reaction klar in Wasser löst und in concentrirter Form eine feste, gelatineartige, seifenähnliche Consistenz besitzt, während die Türkischrothöle, auch die hochconcentrirten, bekanntlich flüssig sind. Bei diesem Verfahren sollen nicht allein die durch den Sulfonirungsprocess gebildeten Sulfoleate neutralisirt werden, sondern es soll auch noch eine Verseifung des nicht zerlegten Theiles des Ricinusöles stattfinden. Die Menge des angewendeten Alkalis ist im Verhältniss zum Türkischrothöl sehr gross, so dass auf möglichst von Schwefelsäure befreites Oel 6 % NaOH zur Erlangung des neuen

1) Pharm. Ztg. 1900, S. 376

Productes nothwendig sind. Die neue Seife bildet keine Ausscheidungen bei Anwendung von kalk- oder magnesiahaltigem Wasser, sie verhindert sogar die Ausscheidung von Kesselstein beim Kochen, verringert die Härte des Wassers und regenirt zersetzte Seifenbäder. Aus Gespinnsten lässt sie sich leicht durch Wasser wieder auswaschen.

Verfahren zur Herstellung von Seifenpulver. (D. R.-P. No. 103023 von Josef Künstner in Obersedlitz b. Aussig a. Elbe.) Wasserhaltige flüssige Seife wird in einem Gefäss unter Druck erhitzt und dann unter plötzlicher Druckentlastung in einen leeren Raum geschleudert, wobei sich die heisse Seifenmasse in einen feinen Nebel verwandelt. Hierdurch kommen die kleinsten Theilchen der Seife in innige Berührung mit der Luft, so dass eine erhebliche Verdampfung des Wassers erfolgt, zumal dieselbe durch die vorangegangene Ueberhitzung des Wassers und die starke Druckverminderung noch unterstützt wird. Dieses Verfahren hat vor den bisher bekannten auch den Vorzug, dass man zur Erzielung eines trockenen Seifenpulvers nicht der Beimischung der Soda bedarf.

Verwendung von Zucker zum Füllen von Seifen. Neuerdings beginnt man auch in Deutschland — die Engländer und Franzosen haben schon seit langer Zeit im Zucker einen werthvollen Seifenzusatz gefunden — Toilette-Seifen, besonders Transparentseifen mit Zucker zu füllen. — Wenn man bedenkt, dass die Transparentseifen bis jetzt meistens mit Potasche, Kochsalz, Glycerin, Laugen und anderen Substanzen gefüllt wurden, so kann man diese Neuerung nur freudig begrüssen, da der Zucker neben dem Vorzug der ausserordentlich leichten Löslichkeit auch denjenigen der vollkommenen Unschädlichkeit besitzt. Die Seifen selbst sind äusserst fest, selbst wenn sehr grosse Mengen Zucker in dieselben hineingearbeitet sind. Sobald nun, was sehr leicht zu erreichen sein wird, der hierzu verwendete Zucker steuerfrei sein sollte, vielleicht durch Denaturirung mit 5 %ig. Kernseife, so wird sich die Füllung mit Zucker bald allgemein einführen [1]).

Herstellung medicinischer Seifen. Zur Herstellung einer sirupartig weichen Kaliseife als Grundseife, welche sich zur Herstellung einer neutralen, salbenartigen medicinischen und desinficirenden Seife vorzüglich eignet, schlägt E. Stiepel [2]) die Anwendung der von Stearin- und Palmitinsäure durch öfteres Ausfrieren und Filtriren befreiten Oelsäure vor. Dass medicinische und desinficirende Seifen, welche nach Aussagen von Autoritäten einen hohen diesbezüglichen Werth besitzen, bis jetzt seitens der medicinischen maassgebenden Kreise noch nicht allgemein angewendet worden sind, hat darin seinen Grund, dass die bis jetzt unter den Namen „medicinische Seifen" hergestellten Fabrikate nicht absolut rein, ganz besonders aber nicht neutral sind. Es lässt sich auch thatsächlich aus technischen Gründen bis jetzt eine derartigen An-

1) Pharm. Centralh. 1900, 679. 2) Seifenf. 1900, 725—727.

forderungen genügende Kali- oder Natronseife schwer herstellen. Die medicinische oder desinficirende Substanz muss der Grundmasse in möglichst feiner Vertheilung, am besten in Form einer Lösung zugesetzt werden. Das ölsaure Kali bildet mit zwei Theilen Wasser eine Gallerte, durch Unterkneten der nöthigen Menge kalten Wassers kann man sich eine beliebige weiche, sirupartige Kalischmierseife herstellen, welcher man flüssige medicinische Substanzen vollständig vertheilt einverleiben kann. Beim Waschen oder beim Lösen der Seife in grösseren Mengen Wasser werden die arzneilichen Zusätze nicht ausgefällt, sondern gelangen mit der Seife vertheilt in die feinsten Poren des Körpers. Das ölsaure Kali stellt man auf Grund der Verseifungszahl neutral aus reiner Oelsäure dar (100 g Oelsäure brauchen zur Verseifung 20 g KOH) unter Zusatz der berechneten Menge Wasser zur Herstellung einer gesättigten Kalilauge auf kaltem Wege. Ist die Verseifung vollendet, so ist die Oelsäure als sirupartige Seife vorhanden, der man nach Belieben die medicinischen oder desinficirenden Substanzen einverleiben kann.

Antiseptische Seife. Herbert Skinner[1]) giebt eine Formel für eine schnell herzustellende Seifenlösung an, die, durch Zusatz von Quecksilberchlorid, aufgelöst in einer starken Kaliumjodidlösung, antiseptisch gemacht werden kann. 1 Th. Oelsäure und 1 Th. Spiritus werden gemischt und soviel starke Ammoniakflüssigkeit zugesetzt, als zur Bindung der Oelsäure gerade nothwendig ist. Die Mischung erwärmt sich; sobald diese wieder abgekühlt ist, werden 4 Th. Aether hinzugefügt. Diese Seifenmischung eignet sich vortrefflich zur Reinigung von salbenbedeckten Oberflächen. Durch Zusatz einer Lösung von Quecksilberchlorid in Kaliumjodidlösung kann man die Seifenmischung antiseptisch machen.

Sandseife nach Sänger wird in folgender Weise nach Schenk[2]) hergestellt. Sand, welcher scharfkantige Körnung besitzt (Flusssand ist nicht verwendbar), wird längere Zeit bei 100° C. getrocknet und durch ein feinmaschiges Sieb gesiebt, um eine gleichförmige Körnung zu erzielen. Reine Natronseife wird sodann in Wasser gelöst und die Lösung so lange unter Sieden erhitzt, bis sich die Seife wieder auszuscheiden beginnt, worauf man etwas Ammoniak zusetzt. In diese kochende Seifenlösung lässt man mittelst eines Trichters das 7- bis 8fache der Seifenmenge an Sand einregnen. Das verdampfte Ammoniak wird, nachdem die Seife kalt gerührt ist, durch neues Ammoniak ersetzt.

Sapodermin enthält lösliches Quecksilberalbuminat. Diese Seife soll als Ersatz der Sublimatseife verwendet werden, und hat dadurch grosse Vorzüge, dass sie weder reizend noch ätzend, auch nicht giftig wirken soll, während sie dieselbe keimtödtende Wirkung erzielt, wie die bis jetzt gebräuchliche Sublimatseife[3]).

---

1) Monatshefte f. prakt. Derm. 1900.
2) Münch. Med. Woch. 1900, 505.
3) Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, 145.

Sirupi.

Haltbaren Sirupus Amygdalarum erhält man nach E. Dieterich's Manual, wenn man denselben heiss bereitet unter Zusatz von 5 g Gummi Arabicum. Haussmann[1]) empfiehlt diese Methode ebenfalls, nur wendet er nicht gepulvertes, sondern das fein gekörnte arabische Gummi an und vermeidet, wie es das D. A.-B. auch vorschreibt, jede Erwärmung. Man verreibt 140 g geschälter süsser und 40 g bitterer Mandeln mit 10 g arabischem Gummi, 100 g Zucker und 50 g Wasser zu einer feinen Pasta, fügt dann 100 g Pomeranzenblüthenwasser und 100 g Wasser hinzu, seiht durch und presst stark aus. Den Rückstand behandelt man nochmals mit 150 g Wasser und presst von Neuem. In den gesammelten Flüssigkeiten löst man dann ohne Anwendung von Wärme noch 100 g Zucker und ergänzt Alles mit Sirup. simpl. auf 1000 cc. So gewonnener Sirup soll sich lange Zeit frisch erhalten, ohne die bekannte Trennung in zwei Schichten erkennen zu lassen.

Ueber die Werthbestimmung des Sirupus Ferri jodati lagen zwei Arbeiten vor, die beide zeigen, dass eine Gehaltsbestimmung dieses Präparates vielfach nothwendig erscheint. B. Grützner[2]) gründet eine solche auf die titrimetrische Bestimmung des Jods mittelst $AgNO_3$ in saurer Lösung, wobei je 1 cc $^1/_{10}$-$AgNO_3$ = 0,0127 g Jod oder 0,0155 g FeJ_2 ist. Multiplicirt man 0,0155 mit der verbrauchten Anzahl Cubikcentimeter $AgNO_3$-Lösung, so ergiebt sich der Gehalt an Eisenjodür in der in Arbeit genommenen Menge Sirup, der noch auf Procente umzurechnen ist. Grützner schlägt daraufhin folgende Vorschrift zur Werthbestimmung des Eisenjodürsaftes vor: 10 g Sirup (genau gewogen) mit 200 g Wasser verdünnt, werden mit 5 cc Salpetersäure und 40 cc $^1/_{10}$-Normalsilberlösung unter Umschwenken der Flüssigkeit versetzt und 1 cc einer Eisenalaunlösung (1 : 10) oder 1 cc Liquor Ferri sulfur. oxydat. (1 : 10) hinzugegeben. Auf Zusatz von $^1/_{10}$-Normalrhodanammonlösung soll nach 7,8—7,9 cc (= 4,975—4,99 % FeJ_2) eine Rosafärbung der Flüssigkeit über dem Niederschlage bemerkbar sein. Eine zweite Methode, welche auf der Abscheidung des Jods aus Jodiden mittelst Kaliumpermanganat beruht, verdanken wir E. Rupp[3]). Diese Jodabspaltung verläuft quantitativ nach folgender Gleichung: $10FeJ_2 + 3K_2Mn_2O_8 + 24H_2SO_4 = J_{20} + 5Fe(SO_4)_3 + 6MnSO_4 + 3K_2SO_4 + 24H_2O$. Ueberschüssiges Permanganat wird durch den vorhandenen Zucker zerstört, die Flüssigkeit klärt sich, während das Jod sich absetzt. Fügt man nunmehr Jodkalium zu, so wird einerseits das Jod gelöst, andererseits vollzieht sich die Reduction: $5Fe(SO_4)_3 + 10KJ = 10J + 10FeSO_4 + 5K_2SO_4$. Die Ausführung der Titration ist folgende: In eine ca. 100 cc fassende Glasstöpselflasche wiegt

1) Americ. Journ. of Pharm. 1900, No. 5. 2) Pharm. Ztg. 1900, 216.
3) Arch. d. Pharm. 1900, 159.

man 5 g Jodeisensirup, verdünnt mit 5—10 cc Wasser, fügt 10 cc verdünnte Schwefelsäure hinzu und lässt aus einer Pipette so lange Kaliumpermanganatlösung 0,5:50 zuströmen, bis beim Umschwenken die an den Wandungen hochstrebende Flüssigkeit eine 2—3 Sekunden lang stehen bleibende Violettfärbung zeigt. Es sind hierzu bei annähernd normalem Präparate 7 bis 8 cc der Chamäleonlösung erforderlich. Man stellt nun, von Zeit zu Zeit umschüttelnd, circa 3 Stunden lang bei Seite, versetzt sodann mit 1—2 g Jodkalium, lässt abermals eine Stunde (im Dunkeln) stehen und titrirt hierauf das ausgeschiedene Jod mit $^1/_{10}$-Natriumthiosulfatlösung unter Anwendung von Stärkelösung als Indicator. Hierzu sollen auf 5 % FeJ_2 berechnet 24,2 cc $^1/_{10}$-Thiosulfatlösnng verbraucht werden, eine Menge, die für praktische Verhältnisse etwa auf 24 cc festzulegen wäre. 1 cc $^1/_{10}$-Thiosulfatlösung = 0,20666 % FeJ_2 bei Anwendung von 5 g Sirup. Durch Ausscheidung von Eisenoxyd bezw. Hydroxyd getrübte Sirupe werden vor der Untersuchung mit einer Spur Citronensäure versetzt, die ein sofortiges Aufklären herbeiführt, ohne die procentige Zusammensetzung in wahrnehmbarer Weise zu beeinflussen.

Eine dritte Methode zur *Bestimmung von Jod in Sirupus Ferri jodati* wurde von H. Alcock[1]) angegeben. In einem graduirten Cylinder löst man 1,0 g trockenen Natriumcarbonats in 80 cc Wasser, füllt auf 90 cc auf und setzt 10 cc des zu prüfenden Sirupus Ferri jodati hinzu. Man schüttelt dann kräftig um und filtrirt. 50 cc des klaren Filtrates neutralisirt man hierauf genau mit verdünnter Essigsäure, setzt einige Tropfen einer Kaliumchromatlösung hinzu und titrirt mit n/10-Silbernitratlösung. Unter Berücksichtigung des spec. Gewichtes des Sirupus Ferri jodati lässt sich der Procentgehalt an Jod leicht berechnen.

Zur Conservirung von Sirupus Ferri jodati eignet sich nach Haussmann[2]) ein Zusatz von etwa 0,1—0,2 % unterphosphoriger Säure. Dieselbe soll, wie dies von Citronensäure, Jodwasserstoffsäure u. a. m. bekannt ist, das Gelbwerden des Saftes für lange Zeit verhindern. Das lässt sich aber bekanntlich auch ohne derartige Zusätze erreichen, wenn man den Saft heiss in reine, weisse Gläser füllt und diese vollgefüllt dem Sonnenlichte aussetzt.

Spiritus.

Werthbestimmung des Kampherspiritus. Nach den Untersuchungen von Partheil und A. von Haaren[3]) lässt sich auf Grund der Kenntniss des spec. Gew. und der Polarisation des Kampherspiritus dessen Zusammensetzung berechnen. Bekanntlich zeigt der im Handel vorkommende Japankampher nur unerhebliche Schwankungen in seinem Drehungsvermögen. Nach Landolt

1) Bull. de la Société de Pharm. 2) Amer. Journ. of Pharm. 1900, No. 5. 3) Arch. d. Pharm. 1900, 164.

kann man die Concentration einer alkoholischen Kampherlösung — aber nur einer mit absolutem Alkohol bereiteten — nach der Formel:

$$C = 2{,}3614\frac{\alpha}{1} - 0{,}01158\left(\frac{\alpha}{1}\right)^2$$

berechnen. Nun besitzt aber Kampher, in 80 %ig. Alkohol gelöst, ein geringeres Drehungsvermögen als im stärkeren Alkohol. Die Untersuchungen ergaben, dass bei gleichbleibendem Procentgehalt an Kampher die specifische Drehung desselben mit dem steigenden Wassergehalt des Lösungsmittels, aber auch mit dem fallenden Procentgehalt an Kampher sinkt. Die Drehungsveränderungen bei wechselndem Procentgehalt weichen nur so wenig von dem proportionalen Verhältniss ab, wenn man nur die für die Werthbestimmung des Kampherspiritus in Frage kommenden Concentrationen berücksichtigt, dass man mit ausreichender Genauigkeit sagen kann: Procentgehalt an Kampher = 1,5152 α, wobei α der im 200 mm Rohr beobachtete Drehungswinkel ist. Mit anderen Worten, je 4 Minuten beobachteter Polarisation entsprechen $^1/_{10}$ % Kampher. Controlversuche mit verschiedenen Kampherlösungen ergaben sehr gute Resultate. Hat man 10 g Kampher in 90 g Alkohol von 0,7896 spec. Gew. gelöst und dabei eine Lösung vom spec. Gew. 0,8035 erhalten, so sind 100 g Kampherlösung von 0,8035 spec. Gew. = 124,45 cm, 90 g Alkohol von 0,7896 spec. Gew. = 113,98 cm, 10 g gelöster Kampher = 10,47 cm. Demnach ergiebt sich das spec. Gew. des Alkohols der Kampherlösung

$$= \frac{100 - p}{\frac{100}{d} - 1{,}05\,p}$$

worin p = Gewichtsprocente Kampher, d = spec. Gewicht des Kampherspiritus ist.

Ein einfaches Verfahren zur *Werthbestimmung von Spiritus camphoratus* wurde von Beysen[1]) vorgeschlagen. Zur Bestimmung des Kamphers salzt man in einer in $^1/_{10}$ cc getheilten 50 cc-Bürette 10 cc mit 30 g gesättigter Kochsalzlösung 1 : 3 durch Schütteln aus. Der Kampher scheidet sich sehr schnell ab. Man lässt nun zur Temperaturausgleichung die Mischung eine halbe Stunde stehen und setzt 10 cc Benzin hinzu, schüttelt wiederum, worauf eine schnelle und blanke Abscheidung der Benzinsäule stattfindet, deren Volum abgelesen wird. In der Benzinlösung ist jetzt sowohl der ausgesalzene, wie auch der in der Kochsalzlösung suspendirt gebliebene Kampher vorhanden. Die Benzinsäule hat durch den gelösten Kampher eine Volumvermehrung erfahren, die bei 10 %ig. Kampherspiritus 0,9 bis 1 cc betragen muss. Durch empirische Versuche wurde festgestellt, dass 10 cc

1) Schweiz. Wochenschr. 1900, 191.

Benzin durch Auflösen von 0,5 oder 1,0 bezw. 2,0 g Kampher sich um 0,5 oder 1 bezw. 2 cc vermehren.

Die Prüfung des Spiritus Cochleariae, wie sie das D. A.-B. IV vorschreibt, lässt sich nach Untersuchungen von Cohen[1]) für das in Deutschland officinelle Präparat wohl anwenden, nicht aber für Destillate, welche, wie der Spirit. Cochlear. Pharm. Nederl. III, unter Zusatz der frischen Wurzel von Cochlearia armoracea dargestellt werden. Verfasser hat bestätigt, dass durch das vom D. A.-B. IV angenommene Verfahren von Gadamer sämmtliche Schwefelverbindungen aus dem Cochleariakraut zur Bestimmung gelangen, dagegen zeigte sich, dass von den schwefelhaltigen flüchtigen Bestandtheilen der Armoraciawurzel immer nur ein kleiner Theil durch ammoniakalisches Silbernitrat zersetzt wird, während sich der andere Theil der Bestimmung entzieht. Verfasser schlägt für solchen Cochleariaspiritus zur Werthbestimmung desshalb vor, denselben mit Brom zu oxydiren und in dem gebildeten Zersetzungsproduct die Schwefelsäure quantitativ zu bestimmen.

Die Darstellung des Spiritus saponatus, wie er augenblicklich officinell ist bedarf nach E. Laves[2]) der Aenderung in verschiedener Hinsicht, wenn das Präparat den Anforderungen der Dermatologen genügen und nicht zu theuer sein soll. Vor Allem bemängelt Verf. den Gehalt des officinellen Seifenspiritus an freiem Alkali Das Alkali, welches beim Einreiben mit Spiritus saponatus die erwünschte Wirkung ausübt, soll nur das durch die Feuchtigkeit der Haut dissociirende Seifenalkali sein; freies Alkali macht die Oberhaut aufquellen und übt einen schmerzhaften Reiz aus und verursacht Risse in der Haut, die leicht zu infectiösen Hautkrankheiten Veranlassung geben. Verf. vertritt desshalb die Ansicht, dass der Gehalt des Seifenspiritus an freiem Alkali durch entsprechende Prüfungsvorschriften auf höchstens 0,6 % des Gesammtalkalis festgesetzt werden müsse. Das vom Arzneibuch angegebene Darstellungsverfahren ist nach Laves ungeeignet und unöconomisch. Er hat eine seinen Erfahrungen nach zweckmässigere Vorschrift ausgearbeitet, die sich auf die Anwendung von Baumwollsamenöl und eines weniger reinen Aetzkali stützt. Als Ersatz für Olivenöl zu pharmaceutischen Präparaten eignet sich nach Laves vielfach auch das Sesamöl. Dasselbe ist, ebenso wie das vorher erwähnte Baumwollsamenöl, billiger als Olivenöl und lässt sich wie dieses zu Linim. ammoniat., Linim. ammon. camphor., Ol. Hyoscyami, Ol. Chloroformii und anderen äusserlichen Präparaten recht gut verarbeiten. Auch Ol. Arachidis ist zu demselben Zwecke zu empfehlen.

1) Nederl. Tijdschr. v. Pharm. 1900, No. 10.
2) Pharm. Ztg. 1900, 357.

Suppositoria.

Abkühlung gegossener Suppositorien. Um gegossene Cacaosuppositorien in Ermangelung eines Eisschranks schnell zu erhärten, verfährt man folgendermaassen: Man steckt die Papierformen in mit feinem Bleischrot angefüllte Metalldosen und legt um die letzteren einen Gazestreifen, welchen man mit Aether tränkt. Durch die Verdunstung desselben tritt eine derartig grosse Abkühlung ein, dass die Masse schneller erstarrt, ohne dass die Arzneimittel sich dabei ausscheiden [1]).

Tincturae.

Darstellung von Tincturen aus frischen Kräutern. Zubereitungen aus frischen Arzneikräutern haben nach der günstigen Kritik, welcher die sogen. Dialysata in ärztlichen Kreisen begegnet sind, erneutes Interesse gewonnen. Bisher schrieben die deutschen Arzneibücher für solche Tincturen, z. B. Tinct. Digitalis, einfache Maceration des zerquetschten Krautes mit 90 %igem Weingeist vor. Eine derartige Darstellungsweise hat aber, wenn sie verallgemeinert wird, ihre Bedenken, denn je nach dem Feuchtigkeitsgehalt der Droge wird natürlich der zur Wirkung gelangende Alkohol mehr oder weniger verdünnt werden und an Lösungsfähigkeit für die Inhaltstoffe der betreffenden Pflanze einbüssen. Ecalle [2]) schlägt aus diesem Grunde ein anderes Verfahren vor, welches noch den Vortheil bieten soll, dass sämmtliche wasser- und alkohollöslichen wirksamen Bestandtheile zur Extraction gelangen. Man zerquetscht die frische Pflanze (am besten kurz vor dem Verblühen), bringt sie in die Presse und presst ab. Die so erhaltene Flüssigkeit wird mit dem gleichen Gewicht 90 %igen Weingeists gemischt. Darauf macerirt man den Rückstand 10 Tage lang mit dem gleichen Gewicht 90 %igen Alkohols, presst wieder ab und mischt die jetzt erhaltene Flüssigkeit mit der bei der ersten Pressung gewonnenen. Dann lässt man längere Zeit absetzen, decantirt und filtrirt. Der Verf. hat auf diese Weise eine Tinct. Herb. Aconiti von sehr gleichmässigem und hohen Alkaloïdgehalt erhalten.

Ueber Tinctura Ipecacuanhae. Die Verwendung von 60 %igem Weingeist bei der Herstellung von Tinctura Ipecacuanhae ist nach Untersuchungen von W. Dulière [3]) zur Gewinnung eines haltbaren Präparates nicht geeignet. Die Farbe einer solchen Tinctur ändert sich sehr bald, die Tinctur trübt sich und es bildet sich nach längerem Stehen ein Bodensatz im Standgefäss. Wenn auch die Wirkung der Tinctur durch den Bodensatz nicht beeinträchtigt wird — er besteht wahrscheinlich aus Inulin und enthält kein Emetin —, so führt doch die Abgabe verschieden gefärbter Prä-

1) Pharm. Ztg. 1900, 461. 2) Bull. des sc. pharmakol. 1900, No. 6.
3) Journ. de Pharm. 1900, 345.

parate unter Umständen zu Unannehmlichkeiten. Verwendet man zur Darstellung der Tinctur 80 %igen Weingeist, so vermeidet man alle erwähnten Uebelstände; man erzielt eine stets klar bleibende, gleichartig gefärbte Tinctur, die nicht absetzt und unbegrenzt haltbar ist. Personne, der die Anwendung von 60 %igem Weingeist zur Bereitung der Tinctura Ipecacuanhae empfohlen hat, richtete sein Augenmerk auf einen möglichst hohen Gehalt der Tinctur an Extract, ohne auf ihren Emetingehalt besondere Rücksicht zu nehmen. Zur Bestimmung des letzteren verfuhr Dulière bei seinen Untersuchungen in folgender Weise: Man wägt 25,0 g Tinctur in eine Porzellanschale, fügt 10,0 g feines Bimsteinpulver hinzu, verdampft im Wasserbade zur Trockne und trocknet den Rückstand weiter bei 100° C. im Trockenschrank. Die trockne Masse wird fein zerrieben und in einer trocknen Flasche mit 50 cc eines Gemisches aus Chloroform und Aether einige Minuten lang kräftig geschüttelt. Man setzt dann 3 cc Ammoniakflüssigkeit hinzu, verschliesst die Flasche mit einem Stopfen und lässt unter häufigem Umschütteln eine halbe Stunde lang stehen. Hierauf fügt man 2 cc Wasser zu, schüttelt um und decantirt nach Trennung der Flüssigkeitsschichten die Aetherschicht. Von letzterer filtrirt man 40 cc ab, verdampft die Flüssigkeit und bringt den Rückstand zur Wägung. Zur Contolle kann man den Rückstand in wenig Alkohol lösen, mit n/10 Salzsäure im Ueberschuss versetzen und mit Natronlauge zurücktitriren.

Tinctura Myrrhae; von George F. Merson[1]). Verf. hat Versuche angestellt zur Entscheidung der Frage, ob bei der Darstellung von Tinctura Myrrhae Maceration oder Perkolation am zweckmässigsten sei. Es hat sich gezeigt, dass durch eine rationelle Perkolirung eine bessere Tinctur als durch Maceration zu gewinnen ist, da durch erstere Methode eine ausgiebigere Erschöpfung der Droge erzielt wird. Von wesentlichem Einfluss ist hierbei der Feinheitsgrad des angewandten Myrrhenpulvers, wie aus nachstehender Tabelle ersichtlich ist:

	Maceration		Perkolirung	
Pulver Sieb-No. (englisch)	Spec. Gewicht bei 15° C.	Ungelöstes Harz	Spec. Gewicht bei 15° C.	Ungelöstes Harz
20 (grob)	0,85044	8,2 %	0,85120	3,4 %
30 (feiner) . . .	0,85090	3,7 „	0,85182	1,5 „
40 (noch feiner)	0,85192	1,3 „	0,85250	0,0 „

Das Trübewerden von Tinctura Opii simplex, welches in letzter Zeit von verschiedenen Seiten beobachtet worden ist, beruht nach F. Evers[2]) darauf, dass schon seit einigen Jahren vielfach die Opiumproducenten in gewinnsüchtiger Absicht dem

1) Pharm. Journ. 1900. 2) Pharm. Ztg. 1900, 251.

Opium Gummi- oder Harzartige Substanzen in solcher Menge beimischen, dass der Morphingehalt grade noch den Forderungen der Arzneibücher entspricht. Trübe gewordene Opiumtinctur lässt sich nach des Verfassers Erfahrung mit gewöhnlichen Mitteln entweder gar nicht vollständig klären oder die geklärte Tinctur wird nach kurzer Zeit wieder trübe. Versuchen kann man die Klärung immerhin durch Schütteln mit Infusorienerde. Zimmermann hatte zu demselben Zweck Hausenblase empfohlen.

Tinctura Strophanti. Zur Herstellung von Extractum Strychni wurde empfohlen, das Percolat zur Entfernung der Fettstoffe, welche in den Samen enthalten sind und durch den Alkohol gelöst werden, einige Stunden lang einer niedrigen Temperatur auszusetzen. Die Fettstoffe scheiden sich dann in fester Form ab, und man kann dasselbe leicht durch Filtriren von dem Fluidextract trennen. A. C. Loewe und Wilbur L. Scoville [1]) haben versucht, dieses Verfahren auf die Bereitung von Tinctura Strophanti zu übertragen. Sie haben festgestellt, dass sich die Fettkörper entfernen lassen, wenn man das alkoholische Percolat 24 Stunden lang in Eis oder wenigstens zwei Stunden lang in eine Kältemischung aus Eis und Kochsalz einstellt. Das darauf folgende Filtriren muss unter annähernd gleich niedrigen Temperaturen vorgenommen werden. Die so gewonnene Tinctur ist und bleibt vollkommen klar. Versuche, die Fettstoffe durch Cetaceum aufzunehmen und dann durch Abkühlen abzuscheiden, führten nicht zu dem gewünschten Ziele. Bei Anwendung von Stearinsäure in gleicher Weise wurde zwar eine klare Tinctur erhalten, doch hatte dieselbe eine hellere Farbe. Die Verfasser haben ihre Versuche auch auf die Darstellung von Extractum Stramonii und Extractum Conii ausgedehnt. Das nach Entfernung der Fettkörper gewonnene Extractum Stramonii erwies sich weicher und gleichmässiger in der Consistenz als das nach der U. S. P. bereitete Extract und es war entsprechend reicher an wirksamen Bestandtheilen. Das in ähnlicher Weise bereitete Extractum Conii zeigte keine wesentlichen Unterschiede gegenüber dem officinellen Extract.

Unguenta.

Ueber Resorbin als Salbengrundlage; von J. Mindes [2]). Verf. hat eine Reihe von Versuchen ausgeführt, um festzustellen, auf welche Weise am besten eine Reihe von Arzneimitteln mit Resorbin als Salbengrundlage zu vereinigen ist. Bei Substanzen, die behufs Incorporirung vorerst in Wasser gelöst werden müssen, wie z. B. Arg. nitr., Kal. jodat. etc. empfiehlt es sich, mit Rücksicht auf den Wassergehalt des Resorbins, so wenig Wasser wie möglich anzuwenden. — Leicht mischbar ist Resorbin mit Naftalan, Oleum Cadini, Pix liquida, Styrax, Balsamum peruvianum und Jodoform; auch Lysol ist mit Resorbin leicht mischbar, nur dauert

1) Pharm. Review. 1900. 2) Pharm. Post 1900, No. 28.

die Incorporirung längere Zeit. — Ichthyol, Kreolin und Kreosot lassen sich nur unter Zusatz einer kleinen Menge von Sapo kalinus mit Resorbin mischen; bei Thiolzusatz ist ein vorheriges Erwärmen des Resorbins und eine minimale Menge von Sapo medicat. pulv. erforderlich. Ein Resorbinpulver lässt sich folgendermaassen leicht herstellen: 10 g Resorbin werden mit Aether flüssig gemacht, mit 2 g Magnes. carbonica und 8 g Talc. ven. vermengt und dem Sonnenlicht ausgesetzt. Nach vollständigem Verdunsten des Aethers wird das ganze mit Talc. ven q. s. auf 30 g Gewicht ergänzt und durchgesiebt. 50%ige Resorbin-Quecksilbersalbe erhält man durch Verreiben von Resorbin und Quecksilber mit Aether und Verdunstenlassen des letzteren. Resorbin-Quecksilberöl wird durch Verdünnen der Salbe mit Paraffinöl hergestellt.

Zur Bestimmung des Quecksilbers in Unguentum Hydrargyri cinerum hält Firbas die Hypophosphit- oder Calomel- und die Oxalat-Methode von Glücksmann für die besten, weil sie nicht an den Mängeln der Extractionsmethoden (Schwierigkeit der Entfernung der letzten Antheile von Fett und Seife resp. Feuchtigkeit) leiden und ausserdem rasch und sicher zum Ziele führen. Für die Praxis reichen jedoch auch die Dieterich'sche und Kremel'sche Methode aus. Man verfährt nach der Glücksmann'schen Calomel-(Hypophosphit-) Methode in folgender Weise: 5 g der Salbe werden in einem Becherglase abgewogen, mit ungefähr 50 cc verdünnter Salpetersäure übergossen und auf dem Wasserbade erhitzt, indem das Glas mit einem Uhrschälchen überdeckt wird. Nachdem das Quecksilber vollständig verschwunden und das Fett abgeschieden ist, verdünnt man mit Wasser, rührt gut um und lässt erkalten. Die klar abgegossene Lösung wird in einen $^1/_4$ L-Messkolben filtrirt, der zurückgebliebene Fettkuchen mit warmem Wasser ausgelaugt, nach dem Erkalten abfiltrirt und dieses Verfahren mehrmals wiederholt, bis der Messkolben bis zur Marke aufgefüllt ist. Je 50 cc der Lösung, entsprechend 1 g der Salbe, werden mit einigen Cubikcentimetern Salzsäure versetzt und mit ungefähr 50 cc einer 10%igen Baryum- oder Alkalihypophosphitlösung vermischt. Der sich abscheidende Calomel wird rasch auf ein Filter gebracht und so lange mit Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat mit Silbernitrat keine Reaction mehr giebt. Dass alles Quecksilber ausgefällt ist, wird erkannt, wenn im ersten Filtrat auf Zusatz von Hypophosphit keine Trübung entsteht; ausserdem muss der abgeschiedene Calomel möglichst weiss bleiben. Das gesammte Mercurochlorid ist nebst Filter in eine weithalsige Flasche von ungefähr $^1/_4$ L Inhalt zu bringen und nach Hempel jodometrisch zu bestimmen. Zu diesem Zwecke gebe man 50 cc $^1/_{10}$ Normal-Jodlösung mit etwa 1 bis 2 g Jodkalium (jodsäurefrei) hinzu, worauf in kürzester Zeit eine Lösung des Calomels erfolgt; das Mercurijodid bleibt unter diesen Bedingungen auch in Lösung. Schliesslich lässt man aus einer Bürette $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung zufliessen, bis nicht nur die Flüssigkeit, sondern auch das Filtrirpapier ganz farblos geworden ist, fügt etwas

Stärkelösung hinzu und titrirt mit $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung bis zur eben bleibenden Blaufärbung. Je 1 cc der verbrauchten $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung entspricht 0,02 g Quecksilber. Es ist daher die Anzahl der zugesetzten cc der $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung von der verwendeten Menge Jodlösung (50 cc + Cubikcentimeter der nachträglich verbrauchten Menge) abzuziehen und die Differenz mit 0,02 zu vervielfältigen, wodurch man die Menge Quecksilber erfährt, die in dem fünften Theile der angewendeten Salbe enthalten ist. — Bei der Glücksmann'schen Oxalat-Probe werden ebenfalls 5 g der Salbe mit verdünnter Salpetersäure aufgeschlossen und die Lösung auf 250 cc gebracht. Um alles Quecksilber in Mercurisalz überzuführen, ist es nöthig, beim Aufschliessen etwas länger zu erwärmen, da Mercuronitrat das Ergebniss stört. Die aufgeschlossene Lösung darf mit Salzsäure keine Trübung erzeugen. 100 cc der Mercurinitratlösung werden mit 100 cc $^1/_{10}$-Normal-Oxalsäurelösung in einem $^1/_4$ L-Messkolben versetzt, bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt und umgeschüttelt. Nach etwa halbstündigem Stehen filtrirt man durch ein trockenes Filter in ein trockenes Glasgefäss ab; das erste Filtrat ist zuweilen noch trübe, man muss dasselbe deshalb nochmals filtriren. Je 50 cc des Filtrats mit 50 cc reiner, verdünnter Schwefelsäure zum Sieden erhitzt und in der Siedehitze mit $^1/_{10}$-Permanganat-Lösung austitrirt, geben die Mengen überschüssiger Oxalsäure an. Da ein Molekül Oxalsäure ein Atom Quecksilber als HgC_2O_4 fällt, so entspricht jeder verbrauchte Cubikcentimeter Oxalsäurelösung 0,01 g Quecksilber. Den Procentgehalt (p) an Quecksilber unter Voraussetzung der geschilderten Bedingungen giebt die Formel:

$$p = \frac{10(100 - 5x)}{4g}$$

worin g das ganze Gewicht der angewendeten Salbe, x die Anzahl Cubikcentimeter der $^1/_{10}$-Normal-Permanganat-Lösung bedeuten. Bei dem Aufschliessen muss etwa gebildete salpetrige Säure vollkommen entfernt werden, eventuell durch Zusatz von etwas chemisch reinem Harnstoff.

Von Schneider und Becker[1]) wurde eine oberflächliche *Blaufärbung einer Zinkoxyd-Stärke-Resorcinpaste* beobachtet. Durch Versuche konnten dieselben feststellen, dass diese Blaufärbung durch Einwirkung von Ammoniakdämpfen hervorgerufen war, da eine mit Zinkoxyd geschüttelte Resorcinlösung auf Zusatz von Ammoniak in kurzer Zeit eine dunkle Blaufärbung annahm. Verff. vermuthen, dass der entstehende blaue Farbstoff mit dem Lakmoïd identisch ist, welches durch Einwirkung von Natriumnitrit auf Resorcin dargestellt wird.

---

1) Pharm. Centralh. 1900, 17.

Verbandstoffe.

Ueber die Prüfung von Verbandwatte; von Russenberger[1]. Bei Beurtheilung der Güte von Verbandwatte richtet man gewöhnlich sein Augenmerk auf eine gewisse Zugfestigkeit der Watte, die um so grösser sein wird, je länger die angewandten Baumwollfasern sind. Sie wird nur gering sein, wenn Abfälle aus Spinnereien zur Herstellung der Verbandwatte verwendet wurde. Ferner giebt gute, aus langfaseriger Baumwolle hergestellte Watte beim Zusammenpressen ein grösseres Volumen, als die gleiche Gewichtsmenge solcher Baumwolle, die aus Abfällen fabricirt und unter gleichem Drucke zusammengepresst wurde. Das „Knirschen", welches man vielfach als ein Kriterium der Güte von Verbandwatte angesehen hat, ist ohne allen Werth, da viele Fabrikanten die Watte mit Stearin imprägniren und dadurch derselben künstlich die Eigenschaft des „Knirschens" verleihen. Von grösstem Werth aber ist das Aufsaugevermögen der Verbandwatte für Flüssigkeiten, und zwar ist hierbei die Geschwindigkeit des Aufsaugens und ferner die Menge der aufgesogenen Flüssigkeit für die Güte der Verbandwatte maassgebend. Um die Watte nach diesen Richtungen hin zu prüfen, schneidet man von derselben Streifen von 4 bis 7 cm Breite und hinreichender Länge ab, dreht dieselben zusammen und stellt sie in graduirte Glasröhren ein, welche einige cc einer gefärbten Flüssigkeit — am besten eignet sich eine ganz verdünnte Cochenillelösung — enthalten. An dem Aufsteigen der Farblösung und an der Menge der aufgesogenen Flüssigkeit lässt sich in kurzer Zeit ein Schluss auf die Güte der untersuchten Watte ziehen. Die Flüssigkeit wird um so rascher und um so höher in den Fasern emporsteigen, je länger dieselben sind, aus der Menge der in der Röhre nach einer gewissen Zeit verbleibenden Flüssigkeit ist leicht ersichtlich, ob von der Watte eine grössere oder geringere Menge Flüssigkeit aufgenommen wurde. Gleichzeitig beobachtet man die Intensität, mit welcher sich die Färbung der Watte nach der Höhe erstreckt. Es zeigte sich bei den angestellten Versuchen, dass „knirschende" Watte mit Cochenille sich gelblich bis violett färbte, während reine Watte eine rein rosenrothe Färbung annahm. Zum Messen der Höhe, bis zu welcher die Färbung der Watte in verschiedenen zum Vergleich benutzten Proben reicht, geht man von dem Niveau der Farblösung aus. Auf diesem Wege lässt sich in einfacher Weise und in kurzer Zeit feststellen, ob man eine gute oder schlechte Waare vor sich hat.

Darstellung und Sterilisirung von Verbandstoffen. Verschiedene, theils bekannte und in den Kreisen der Chirurgen bevorzugte, theils in Deutschland noch unbekannte Vorschriften zur Darstellung von Karbolsäure- und Jodoformgaze hat Debuchy[2])

1) Schweiz. Wochenschr. für Chemie u. Pharm. 1900.
2) Apoth. Ztg. 1900. 46.

zusammengestellt und mit kritischen Bemerkungen versehen, während Ph. Ludewig[1]) der Sterilisirung der Verbandstoffe im kleineren Apothekenbetriebe einen ausführlichen Aufsatz widmete.

Eine Zusammenstellung und Kritik der bislang gebräuchlichen Methoden zur *Imprägnirung und Untersuchung antiseptischer Verbandstoffe* veröffentlichte F. Utz.[2])

Zur Werthbestimmung der Sublimatverbandstoffe hat M. Lehmann[3]) drei Methoden angegeben. Die erste derselben beruht darauf, dass Merkuriverbindungen durch überschüssige Alkalilauge in gelinder Wärme als HgO gefällt werden. Da hierbei zur Umsetzung einer gewissen Menge Quecksilberchlorid eine bestimmte Menge Lauge erforderlich ist, so hat man nur die überschüssige nicht in Reaction getretene Menge Lauge zu messen, um diejenige Menge Lauge zu erfahren, die zur Bildung von Quecksilberoxyd nöthig war, woraus sich dann direct die zersetzte Menge Sublimat berechnen lässt. Ein zweites, ebenfalls günstige Resultate lieferndes Verfahren gründete Verf. auf die Reaction von phosphoriger Säure mit Quecksilberchlorid, welches quantitativ zu Chlorür reducirt wird, während die phosphorige Säure in Phosphorsäure übergeht. Beide Verfahren sollen gleich gute Resultate geben. Weniger günstig gestaltet sich die Sublimatbestimmung, wenn man sie auf die Reaction zwischen Ferrocyankalium und Quecksilberchlorid nach folgender Formel gründet: $2HgCl_2 + K_4FeCy_6 = Hg_2FeCy_6 + 4KCl$. Die Ausführung der beiden ersten Verfahren geschieht in folgender Weise:

I 20 g des Verbandstoffes werden in eine 500 cc fassende Glasstöpselflasche gebracht mit 200 g $^1/_2$%iger Kochsalzlösung übergossen und 24 Stunden bei 25—30° stehen gelassen. 100 g der Flüssigkeit unter öfterem Umschütteln werden dann in einem Erlenmeyerkolben vorsichtig auf 10—15 cc eingedampft und alsdann in ein Becherglas gegeben, welches 20 cc $^1/_{100}$ Kalilauge enthält. Nach gelindem Erwärmen scheidet sich Quecksilberoxyd aus und der Ueberschuss an Lauge wird mit $^1/_{100}$ cc Salzsäure zurücktitrirt 1 cc $^1/_{100}$ cc Lauge entspricht 0,00135 g Quecksilberchlorid.

II. Zu dem Lösungsmittel von 10 g Sublimatverbandstoff oder was dasselbe ist, zu der Hälfte des Lösungsmittels von 20 g Verbandstoff gebe man 10 cc vorher mit $^1/_{100}$ cc Jodlösung oder $^1/_{100}$ cc Kaliumpermanganatlösung titrirter Phosphorigsäurelösung (ca 0,43 g Acid. phosphoros. cryst. Merck im Liter) und lasse etwa $^1/_2$ Stunde bei 25—30° stehen. Der Niederschlag setzt sich rasch ab und man suche die Arbeit nicht durch stärkeres Erwärmen zu beschleunigen. Bei Anwendung von Jod zum Zurücktitriren gebe man einige Tropfen Stärkelösung als Indicator oder bei Anwendung von Permanganat einige Tropfen Salzsäure hinzu und lasse die $^1/_{100}$-Normallösungen tropfenweise bis zum Auftreten des Farbenumschlages zufliessen. Die verbrauchte Anzahl Cubikcenti-

1) Pharm. Ztg. 1900, 53. 2) ebenda 824.
3) ebenda 209 und 238.

meter $^1/_{100}$-Normallösung wird von der bei der Einstellung der Phosphorigsäurelösung für 10 cc verbrauchten Menge $^1/_{100}$-Normallösung subtrahirt und die Differenz mit 0,0027 multiplicirt woraus sich die Menge des vorhandenen Sublimats ergiebt.

Die Bestimmung des Sublimatgehaltes in Verbandstoffen auf maassanalytischem Wege; von F. Utz[1]). Verf. unterzog die erste von Lehmann angegebene Methode einer genauen Prüfung und vervollkommnete sie durch eine weitere Modification. Lehmann hatte vorgeschlagen, die durch Ausziehen des Verbandstoffes erhaltene Mercurichloridlösung auf ein kleines Volumen einzuengen und in ein genau gemessenes Quantum $^1/_{100}$-Normalkalilauge einzutragen, worauf nach genügendem Absetzen des gebildeten Quecksilberoxyds der Ueberschuss der Lauge mit gleichstarker Normalsäure zurücktitrirt wird. $HgCl_2 + 2KOH = HgO + 2KCl + H_2O$. Um nun das Eindampfen der Lösung zu vermeiden, das allerdings nach den Beobachtungen des Verf. zu Fehlerquellen kaum Anlass geben kann, und die eventuelle Bildung von Oxychlorid unmöglich zu machen, empfiehlt Utz einen gleichzeitigen Zusatz von säurefreiem Wasserstoffsuperoxyd, wodurch nicht Quecksilberoxyd, sondern das die Erkennung der Endreaction bei der weiteren Titration viel weniger beeinträchtigende metallische Quecksilber ausgeschieden wird. $HgCl^2 + 3H_2O_2 + 2KOH = Hg + 2KCl + 4O + 4H_2O$. Im Uebrigen ist der Gang der Untersuchung der gleiche wie bei dem Lehmann'schen Verfahren.

Eine einfache Methode zur *Bestimmung von Jodoform in Verbandstoffen* wurde von M. Lehmann[2]) angegeben. Dieselbe beruht darauf, dass Jodoform in ätherisch-alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Salpetersäure durch Silbernitrat leicht und quantitativ zersetzt wird. Durch Titriren des überschüssigen Silbernitrats nach Volhard lässt sich die Menge des Jodoforms dann leicht bestimmen. Die Ausführung der Jodoformbestimmung geschieht nach Lehmann zweckmässig in folgender Weise: 10 g Verbandstoff (Watte oder Gaze) werden in einem Glasstöpselgefässe mit 200 cc Spiritus aethereus übergossen und unter öfterem Schütteln 24 Stunden bei einer Temperatur von 20—25° C. stehen gelassen. Die Anfangs gelbe Jodoformlösung zersetzt sich bald unter Abscheidung von freiem Jod, das der Flüssigkeit eine charakteristische rothbraune Färbung ertheilt. 20 cc dieser Lösung werden in einem Erlenmeyer-Kolben von 250 cc Inhalt mit einer der Höhe des vermuthlichen Jodoformgehaltes entsprechenden Anzahl Cubikcentimeter $^1/_{10}$ Normalsilbernitratlösung versetzt und nach Zusatz einiger Tropfen (10—15) rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade erwärmt, bis der Geruch nach salpetriger Säure und Aether verschwunden ist. Nach dem Erkalten und Verdünnen mit Wasser wird mittelst $^1/_{10}$ Normalrhodanammonlösung (Indicator ist 1 cc kalt gesättigter Eisenalaunlösung) so

1) Pharm. Ztg. 1900, 626. 2) Pharm. Ztg. 1900, 142 und 522.

lange zurücktritirt, bis der Farbenumschlag von Weiss in Hellroth erreicht ist und bestehen bleibt. Bei der Bestimmung des Jodoformgehaltes in Verbandgazen ist es zweckmässig, genau 1 m Gaze abzumessen und zu wiegen, um den procentual gefundenen Jodoformgehalt auf 1 m umrechnen zu können, da nämlich vielfach von den Verbandstofffabriken der Jodoformgehalt pro 1 m angegeben wird. Da zur Zersetzung eines Moleküles Jodoform 3 Moleküle Silbernitrat erforderlich sind, so ist das Normalgewicht des Jodoforms gleich dem 3. Theile des Molekulargewichtes, 1 cc $^1/_{10}$-n-Silbernitratlösung entspricht also 0,0131 g Jodoform.

Diese von Lehmann vorgeschlagene Methode wurde von G. Frerichs[1]) einer Nachprüfung unterzogen. Derselbe fand, dass sich die rauchende Salpetersäure sehr gut durch gewöhnliche Salpetersäure ersetzen lässt, wodurch das Verjagen der störenden Stickoxyde umgangen wird. Ferner lässt sich das Jodoform nach Frerichs sehr einfach direct auf der Faser bestimmen, indem man eine gewogene Menge des Verbandstoffes in einem Kolben von etwa 250 cc mit 20 cc Alkohol, etwas verd. Salpetersäure und einer gemessenen überschüssigen Menge $^1/_{10}$-n-Silbernitratlösung 15 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt und nach dem Erkalten mit $^1/_{10}$ Rhodanlösung (Eisenammonalaun als Indicator) zurücktitrirt. Die Berechnung ist dieselbe wie oben angegeben.

Eine Zusammenstellung der Methoden zur *Prüfung imprägnirter Verbandstoffe,* welche z. Z. für die Fabrikate des Vereins der Verbandstofffabrikanten Deutschlands maassgebend sind, wurde von G. Frerichs[2]) veröffentlicht. Die Methoden erstrecken sich auf die wichtigsten der gebräuchlichen Verbandstoffe und zwar auf solche die mit nachstehenden Chemikalien imprägnirt sind: Carbolsäure, Salicylsäure, Jodoform, Sublimat, Borsäure, Wismuthpräparate, jodhaltige Verbindungen und Silberpräparate.

I. *Bestimmung der Carbolsäure.* Dieselbe geschieht nach der von Beckurts[3]) modificirten Methode von Koppeschaar.

II. *Bestimmung der Salicylsäure.* Dieselbe geschieht in ganz analoger Weise wie die Bestimmung der Carbolsäure nach einer von Freyer[4]) angegebenen Methode. Man übergiesst zu diesem Zwecke 10 g des Verbandstoffes in einem Becherglase mit 500 cc Wasser, welche etwa 5 cc Natronlauge enthalten und arbeitet mit einem Glasstabe gut durch. Von der Flüssigkeit bringt man 50 cc in ein mit Glasstopfen verschliessbares Gefäss, fügt je 50 cc der zur Bestimmung der Carbolsäure erforderlichen Lösungen von Kaliumbromid und -bromat, sowie 5 cc conc. Schwefelsäure hinzu und lässt die Mischung nach dem Umschwenken 15 Minuten stehen. Dann setzt man 10 cc Kaliumjodidlösung (1 — 10) (oder etwa 1 g festes Kaliumjodid) hinzu und titrirt das ausgeschiedene Jod mit $^1/_{10}$-n-Natriumthiosulfatlösung zurück. Die Anzahl der Kubik-

---

1) Apoth. Ztg. 1900, 544. 2) ebenda 832.
3) dies. Ber. 1886, 218. 4) dies. Ber. 1899, 351.

centimeter derselben, welche hierzu nöthig ist, subtrahirt man von 30 und multiplicirt den Rest mit 0,0023, wodurch man die Menge der in 1 g des Verbandstoffes enthaltenen Salicylsäure erfährt.

III. *Bestimmung des Jodoforms.* Dieselbe geschieht nach dem Verfahren von Lehmann in dem mit Spiritus aethereus hergestellten Auszuge des Verbandstoffes oder nach Frerichs direct auf der Faser (siehe oben).

IV. *Bestimmung des Sublimats.* Für nicht gefärbte Verbandstoffe findet das von Beckurts angegebene Verfahren [1]), für gefärbte Stoffe die Denner'sche Methode [2]) Anwendung.

V. *Bestimmung der Borsäure.* Dieselbe geschieht nach der von Beckurts und Danert angegebenen Methode [3]).

VI. *Bestimmung des Wismuths* in mit Dermatol und anderen Wismuthpräparaten imprägnirten Verbandstoffen. Hierfür findet die von Frerichs zur Bestimmung des Wismuths auf maassanalytischem Wege ausgearbeitete Methode [4]) Anwendung. Die Ausführung derselben für Verbandstoffe geschieht in folgender Weise: 5—10 g des Verbandstoffes werden in einem Becherglase mit 20 g Salzsäure gut durchfeuchtet, dann mit 180 g heissem Wasser übergossen und mit einem Glasstabe gut durchgearbeitet. Nach dem Erkalten wird das etwa verdunstete Wasser wieder ergänzt und noch einmal gut durchgearbeitet. Darauf werden 100 g der Flüssigkeit abfiltrirt und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff das Wismuth als Schwefelwismuth gefällt. Dasselbe wird alsdann nach dem Abfiltriren und Auswaschen durch $^1/_{10}$-n-Silbernitratlösung bestimmt. Um die gefundene Menge Wismuthoxyd auf die organischen Wismuthpräparate umzurechnen, dividirt man bei Airol mit 0,535, bei Dermatol mit 0,530 und bei Xeroform mit 0,495.

VII. *Bestimmung jodhaltiger Präparate.* Das von Frerichs ausgearbeitete Verfahren beruht darauf, das in den zur Imprägnirung verwendeten Arzneimitteln enthaltene Jod als Jodkalium zu binden und durch Titration mittelst Silbernitrat und Rhodanammonium zu bestimmen. Zu diesem Zwecke feuchtet man je nach dem zu erwartenden Jodgehalt 2—5 g des Verbandstoffes in einer Nickelschale mit Kali- oder Natronlauge gut an, zweckmässig unter Zusatz von etwas Spiritus, wodurch namentlich bei harz- oder fetthaltigen Verbandstoffen besseres Eindringen der Lauge erzielt wird. Alsdann erhitzt man die Schaale zunächst zur Verdunstung des Alkohols und der grössten Menge des Wassers im Trockenschrank langsam bis auf etwa 150° und dann über freier Flamme, bis keine Dämpfe mehr entweichen, und völlige Verkohlung des Verbandstoffes eingetreten ist. Vollständiges Veraschen ist durchaus nicht nothwendig. Da beim Erhitzen von Nickelschalen mittelst einer Gasflamme sich an der Unterseite der Schaale

---

1) dies. Ber. 1889, 233. 2) dies. Ber. 1888, 192.
3) dies. Ber. 1897, 624. 4) dies. Ber. 1900, 169.

meistens sehr viel Kohlenstoff abscheidet, was allerdings nicht viel schadet, aber die Schaale sehr schnell unansehnlich macht, so schützt man dieselbe beim Erhitzen zweckmässig durch eine passende dünne Eisen- oder Kupferblechschaale. Nach dem Erkalten zerreibt man die mit Wasser angefeuchtete Kohle, wobei man am einfachsten ein Reagensglas als Pistill benutzt, und spült sie mit Wasser in einem Maasskolben von 250 oder 300 cc. Darauf fügt man Salpetersäure bis zur stark sauren Reaction hinzu und füllt mit Wasser bis zur Marke auf. Der Zusatz von Salpetersäure muss zuerst vorsichtig geschehen, da sonst leicht Ueberschäumen durch die in ziemlich grosser Menge sich entwickelnde Kohlensäure stattfindet. Der Inhalt des Kolbens wird alsdann nach dem Durchschütteln filtrirt, 200 cc des Filtrats abgemessen, mit einer gemessenen Menge $^1/_{10}$-n-Silbernitratlösung im Ueberschuss versetzt und letzterer nach Zusatz von Eisenammonalaun mit $^1/_{10}$ Rhodanammonlösung zurücktitrirt. Die Anzahl der cc, welche hierzu nöthig sind, wird von der Zahl der cc der Silberlösung subtrahirt und der Rest mit dem Faktor des betreffenden Arzneimittels multiplicirt. Je nach der Grösse des Maasskolbens, ob 250 oder 300 cc erfährt man dann die Menge des in $^4/_5$ oder $^2/_3$ des angewandten Verbandstoffes enthaltenen Arzneimittels. Die Faktoren für eine Reihe jodhaltiger Präparate, welche zum Imprägniren Verwendung finden, berechnet für 1 cc $^1/_{10}$-n-Silbernitratlösung sind folgende:

	Faktor	Gehalt an Jod %
Airol	0,0650	19,46
Aristol	0,0277	45,80
Europhen	0,0450	28,10
Jodol	0,0142	88,97
Loretin (Calcium)	0,0387	32,68
Nosophen	0,0211	60,00
Sanoform	0,0201	62,84
Sozojodolnatr.	0,0223	56,66
Sozojodolkal.	0,0231	54,69
Thiophendijodid	0,0166	75,50

Diese Methode kann auch zur Werthbestimmung der zum Imprägniren Verwendung findenden jodhaltigen Arzneimittel dienen, indem man 0,5 g derselben mit Kali oder Natronlauge in der angeführten Weise erhitzt und das Jod berechnet, indem man die Anzahl der Cubikcentimeter $^1/_{10}$-n-Silbernitratlösung mit 0,01265 multiplicirt. Aus der gefundenen Menge Jod kann man dann leicht den Procentgehalt an Jod berechnen, der mit den oben angegebenen Zahlen wenigstens annähernd übereinstimmen muss. Bei einigen der angeführten Präparate wie z. B. Aristol und Europhen bilden sich beim Erhitzen mit Kalilauge harzige Massen, welche von der Lauge sehr schwer angegriffen werden, sodass sich beim Glühen Jod oder jodhaltige organische Substanzen verflüch-

tigen, wodurch in der Regel ein Verlust von etwa 10 % Jod eintritt. Um dieses zu vermeiden, vermischt man die zu untersuchende Verbindung (etwa 0,5 g) mit etwa 2—3 g Stärke und erhitzt dann erst mit Kalilauge. Hierdurch wird eine feine Vertheilung der jodhaltigen Substanz erzielt, ausserdem erhält man durch Quellung der Stärke eine fast trockene Mischung, die man ohne Gefahr des Spritzens direct mit freier Flamme erhitzen kann, sodass die Anwendung von Stärke auch bei den übrigen Verbindungen zu empfehlen ist, welche leicht durch Kalilauge angegriffen werden. Dasselbe, was hier durch den Zusatz von Stärke bewirkt wird, wird bei der Untersuchung der Verbandstoffe durch die Gegenwart der Baumwollfaser erreicht.

Um festzustellen ob das Halogen, welches bei dieser Methode zur Bestimmung gelangt, auch wirklich Jod ist und nicht etwa Brom oder Chlor, versetzt man den bei der Titration übrig bleibenden Theil des Filtrates mit Ammoniak und Silbernitrat im Ueberschuss, filtrirt nach kräftigem Schütteln und säuert mit Salpetersäure an. Es darf dann höchstens eine Opalescenz, aber kein Niederschlag auftreten. — Die *Bestimmung des Airols*, welches Wismuth und Jod enthält, kann sowohl durch die Ermittelung des Wismuth- als des Jodgehaltes geschehen. Es lässt sich aber auch sehr bequem in derselben Weise wie Jodoform direct auf der Faser bestimmen, indem man eine gewogene Menge des Airolverbandstoffes mit Spiritus, einer gemessenen Menge $^{1}/_{10}$-n-Silbernitratlösung und etwas Salpetersäure übergiesst, etwa 10 Minuten im Wasserbade erhitzt und nach dem Erkalten den Ueberschuss an Silbernitrat mit $^{1}/_{10}$-Rhodanammonlösung zurücktitrirt; 1 cc $^{1}/_{10}$-Silberlösung entspricht dann 0,065 g Airol.

VIII. *Bestimmung der Silberpräparate.* Dieselbe geschieht am einfachsten in der Weise, dass man eine gewogene Menge des Verbandstoffes in einem Porzellantiegel verascht, am besten unter Zusatz von Salpetersäure, den Rückstand mit verdünnter Salpetersäure erhitzt und nach dem Erkalten und Verdünnen mit etwas Wasser mit $^{1}/_{10}$-Rhodanammonlösung unter Anwendung von Eisenammonalaun als Indicator titrirt. 1 cc $^{1}/_{10}$-n-Rhodanammonlösung entspricht folgenden Mengen der gebräuchlichen Silberpräparate:

		Procentgehalt an Silber
Reines Silber	0,0108 g	100,00
Actol	0,0197 „	59,82
Argentol	0,0340 „	31,70
Argonin	0,2523 „	4,28
Itrol	0,0171 „	63,04
Largin	0,0973 „	11,10
Protargol	0,1270 „	8,50

Die hier angegebenen Zahlen sind berechnet nach den Litteraturangaben über die Zusammensetzung der betreffenden Verbin-

dungen. Der Silbergehalt der Silbereiweissverbindungen wird jedenfalls nicht in allen Fällen den angeführten Zahlen genau entsprechen, da Schwankungen bei diesen complicirt zusammengesetzten Körpern unvermeidlich sind. Die oben für diese Präparate angegebenen Zahlen können deshalb nicht als absolut genau angesehen werden. Zur Gehaltsbestimmung der verwendeten Silberpräparate verascht man eine gewogene Menge der betr. Verbindung in einem Porzellantiegel, löst den Rückstand in verdünnter Salpetersäure und titrirt mit Rhodanammonlösung. 1 cc $^1/_{10}$-Rhodanammonlösung entspricht 0,0108 g Silber, woraus man den Procentgehalt an Silber in der betr. Verbindung leicht berechnen kann. Präparate, die bei dieser Prüfung eine erhebliche Abweichung im Silbergehalt aufweisen, dürfen natürlich nicht verwendet werden. Da zur Imprägnirung der Silberverbandstoffe nur kleine Mengen der Silberverbindungen verwendet werden, 0,5—2,5 %, und die Verbindungen zum Theil sehr wenig Silber enthalten, wie z. B. das Argonin, so darf man zur Untersuchung nicht zu geringe Mengen Verbandstoff verwenden, selbst bei Anwendung von 10 g 2,5 %iger Argoningaze erhält man in der Asche nur etwa 0,01 g Silber, welche zu Bindung nicht mehr als rund 1 cc $^1/_{10}$-n-Rhodanammonlösung erfordern. Man wird in diesen Fällen zur Titration zweckmässig eine verdünntere Rhodanlösung, etwa $^1/_{20}$- oder $^1/_{50}$-Normal verwenden.

Wattetabletten. Ein vierkantiges Stück Watte von 10 g Gewicht wird auf 10 mm Dicke zusammengepresst und in Paraffinpapier eingepackt. In Wasser oder wässrigen antiseptischen Lösungen quellen die Wattetabletten sofort auf. Sie dienen nun als Tupfer an Stelle von Schwämmen oder Kompressen. Diese Wattetabletten fertigt die Verbandstofffabrik von Utermöhlen & Co. in Amsterdam.

Herstellung quecksilberhaltiger Gewebe, Papiere oder dergl. Quecksilber wird mit Fetten, Harzen, Seifen oder Kautschuk verrieben und das Ganze dann in einer Flüssigkeit, z. B. in Benzin, aufgeschwemmt. Mit diesem Gemenge werden Gewebe, wie Flanell, Barchent und dergl., gleichmässig durchtränkt. Nach dem Verdunsten der Flüssigkeit erhält man ein quecksilberhaltiges, nicht fettendes und nicht klebendes Gewebe, das zu Heilzwecken benutzt werden soll. D. R.-P. 114494. P. Beiersdorff & Co., Hamburg [1]).

Vina.

Erfahrungen und Beobachtungen bei der Darstellung von *Arzneiweinen* theilte G. Weinedel [2]) mit.

1) Chem. Ztg. 1900, S. 1044. 2) Pharm. Ztg. 1901, 568.

V. Medicinische Chemie.

Bericht über die wichtigsten wissenschaftlichen Forschungen aus dem Gebiete der Harnanalyse; von E. Wörner [1]).

Das öfter empfohlene Verfahren zur *Klärung von trübem Harn*, welches darin besteht, dass man denselben vor der Filtration mit Magnesia usta oder Talcum schüttelt, ist nach H. Rosenberg [2]) durchaus zu verwerfen, da durch diese Behandlung grosse Mengen von Eiweiss ausgefällt werden und man bei der nachfolgenden Untersuchung ganz falsche Resultate erhält. Verf. ist fast immer mit einem sehr guten Filtrirpapier von Schleicher u. Schüll zum Ziele gelangt.

Conservirung der Harnsedimente für mikroskopische Untersuchungen. Eine geeignete Methode zur Herstellung von Dauerpräparaten gab E. Senft [3]) bekannt. Der Harn wird nach der Sedimentirung centrifugirt und nur soviel Harnflüssigkeit über dem Sediment belassen, als zur mikroskopischen Untersuchung nöthig ist, damit die Sedimente nicht zu spärlich, aber auch nicht im Uebermaass vertheilt sind. Zu dieser Menge Harn setzt man nun dieselbe Menge einer filtrirten, nach folgender Vorschrift bereiteten Gelatinelösung: Gelatinae alb. in tab. 100 g, Aquae dest. 100 g, Thymol 0,5 g. Nach dem Mischen können Präparate angefertigt werden, und zwar bringt man ein kleines Tröpfchen der Mischung mittelst einer Pipette auf einen Objectträger und hat so ein Dauerpräparat, welches man zweckmässig, nachdem die Gelatine an den Rändern des Deckgläschens erstarrt ist, was nach etwa einer Woche der Fall sein wird, mit einem Lackring versieht. Die übrige Gelatine-Harnmischung kann für künftige Dauerpräparate aufbewahrt werden.

Zur Beizung und Conservirung von Harnsediment wird von M. Cohn [4]) ein Verfahren empfohlen, welches die Fetttheile und Zellelemente besonders gut zeigen soll. Das mit der Pipette aufgesaugte Sediment wird auf Deckgläschen gestrichen und nach dem Trocknen 10 Minuten in 10 %ig. Formalinlösung unter Vermeidung starken Schüttelns gebeizt, mit Wasser gewaschen, und

---

1) Pharm. Ztg. 1900, S. 553. 2) ebenda S. 878.
3) Pharm. Post 1900, 405. 4) Chem. Ztg. 1899, Rep. 335.

10 Minuten in conc. Lösung von Sudanfarbstoff in 70 %ig. Alkohol gefärbt, in gleichem Alkohol abgespült, mit Hämatoxylin oder Alaun-Cochenille nachgefärbt, mit Wasser abgespült und in Glycerin eingebettet.

Zur Conservirung von Harncylindern gab L. N. Boston[1]) folgende Methode an, wonach dieselben noch nach 2 Jahren ein unverändertes mikroskopisches Bild geben sollen. 30 g Liquor acidi arsenicosi (U. St. Ph.) (Acidum arsenicosum 0,3, Acidum hydrochloricum 0,6, Aqua destillata ad. 30,0), 0,03 g Acidum salicylicum, 7,5 g Glycerinum. Diese Mischung ist zu erwärmen, damit ein Zusatz von reinem arabischen Gummi bis zur Sättigung gelöst bleibt. Die sich nach längerem Stehen abscheidende wässerige Flüssigkeit wird abgegossen und derselben ein Tropfen 40 %ig. Formaldehydlösung zugefügt. Das Harnsediment wird mittelst Pipette auf einen Objektträger gebracht und freiwillig verdunsten gelassen, bis es fast eingetrocknet ist; hierauf wird ein Tropfen der obigen Flüssigkeit zugesetzt und vorsichtig mittelst einer Nadel mit dem Harnsediment gemischt. Hierauf lässt man an einem kühlen Orte einige Stunden lang eintrocknen, dann wird das Präparat mit einem Deckgläschen bedeckt und mit einem Lackring abgeschlossen. Zur Conservirung von Harnsedimenten für einige Tage machte Boston nachstehende Angaben: Der Harn wird einige Stunden in einem bedeckten Gefässe kühl gestellt; die über dem Bodensatze stehende Flüssigkeit wird abgegossen, und durch eine gleiche Menge destillirtes Wasser ersetzt. Durch den Zusatz einiger Tropfen Chloroform hält sich das Präparat mehrere Tage lang für die mikroskopische Untersuchung geeignet.

Kritische Bemerkungen über die Rosinsche Methode zur Bestimmung der reducirenden Kraft des Harns; von L. Spiegel und G. Peritz[2]). Im vergangenen Jahre hat Rosin eine Methode zur Bestimmung der reducirenden Kraft des Harns, Blutes und anderer Körperflüssigkeiten veröffentlicht[3]). Er bediente sich dazu des Kaliumpermanganats unter Benutzung von Methylenblau als Indicator. Die Verff. haben diese Arbeit nachgeprüft und glauben Folgendes durch ihre Versuche nachgewiesen zu haben. Die Methode von Rosin, nach seiner Vorschrift ausgeführt, giebt keine gleichmässigen Resultate; es ist vielmehr Einhaltung einer ganz bestimmten Temperatur nothwendig. Je niedriger die Temperatur ist, umsomehr kommen andere Substanzen dem Leukomethylenblau gegenüber zur Oxydation. Die nach dieser Methode erhaltenen Ergebnisse lassen sich demnach zur Beurtheilung des Oxydationsbestrebens unter physiologischen Verhältnissen nicht verwerthen. Zu den Substanzen, welche die Resultate beeinflussen, gehören normale Harnbestandtheile, sicher die Harnsäure. Die Oxydation der „reducirenden Körper“ ist keine quantitative. Die Beeinflussung der Ergebnisse durch pathologische reducirende Substanzen

1) Münch. Med. Wochenschr 1900, 787.
2) ebenda S. 225. 3) dies Ber. 1899, 539.

verläuft nicht proportional dem Gehalt an solchen. Die Methode giebt keinen ziffernmässigen Maassstab für den Sauerstoffverbrauch.

Ueber Oxydationsproducte des Harns. Wird Harn mit dem zwanzigsten Theile seines Gewichts Salpetersäure destillirt, so erhält man nach S. Cotton [1]) in den vorsichtig abgekühlten Destillaten eine sehr flüchtige, in Aether leicht lösliche Substanz von gelber Farbe und phenolartigem Charakter. Sie bildet mit Alkali, besonders Kalilauge, ein krystallisirbares, rothes, sehr hygroskopisches Salz. Der Rückstand des Destillates bildet eine schwarzbraune Kohle, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkalien, aus welcher Lösung sie durch Säuren gefällt wird. Behandelt man diesen Rückstand mit Aether, Toluol und besonders Chloroform, so erhält man eine reichliche Menge einer rothviolett gefärbten Substanz. Dieselbe kann aus dem Harn der Herbivoren ebenfalls isolirt werden und giebt folgende charakteristische Reaction: 5 cc Harn werden mit der gleichen Menge Salzsäure und Chloroform gemischt, hierauf einige Tropfen einer Lösung von unterchlorigsaurem Kalk oder Natrium hinzugefügt und die Mischung kräftig geschüttelt; das Chloroform färbt sich rothviolett. Um diesen Körper zu erhalten, ist es nöthig, bei Luftabschluss zu destilliren und die Temperatur von 60° C. nicht zu übersteigen.

Neue Beiträge zur Harnuntersuchung lieferte A. Jolles [2]). Bei der quantitativen Bestimmung von Harnstoff lassen sich die störenden stickstoffhaltigen Harnsubstanzen vollständig durch Behandlung des Harns mit salzsäurehaltiger Phosphorwolframsäure entfernen. Die Methode von Freund und Töpfer, bei welcher der Harnstoff als ätherunlösliches oxalsaures Salz abgeschieden und aus dem nach Kjeldahl ermittelten Stickstoffgehalte berechnet wird, liefert gute Resultate. Wird der Harnstoff durch Titration des oxalsauren Salzes mit Kaliumpermanganat bestimmt, so erhält man etwas zu hohe Werthe, da eine geringe Farbstoffverunreinigung die Regel ist. Statt des Kjeldahl'schen Verfahrens empfiehlt Verfasser die Zersetzung mit Bromlauge im Azotometer. Die Bestimmung führt Verfasser folgendermaassen aus: 10 cc des klar filtrirten Harnes werden in einem 100 cc-Kölbchen mit 30 cc Wasser und genügender Menge salzsäurehaltiger Phosphorwolframsäure versetzt und auf dem Wasserbade unter Umschütteln 15 Minuten erwärmt. Nach 4 Stunden wird zur Marke aufgefüllt, umgeschüttelt, filtrirt und in 25 cc der Stickstoff im Azotometer bestimmt. Den Harnstoffgehalt findet Verfasser durch Multiplication der erhaltenen Kubikcentimeter Stickstoff mit tabellarisch zusammengestellten Coëfficienten. Zum sicheren Nachweise von Eiweissspuren im Harn benutzt Verfasser folgendes Reagens: 10 g Sublimat, 20 g Bernsteinsäure, 20 g Chlornatrium, 500 cc Wasser. Bei der Ausführung werden je 5 cc Harn mit 1 cc 30 %ig. Essigsäure angesäuert und 4 cc des Reagens oder Wasser zugesetzt. Nach dem Umschütteln werden beide Flüssigkeiten verglichen, wobei Spuren von Eiweiss,

1) Les nouv. remèd. 1900, 1. 2) Chem. Ztg. 1900, Rep. 168.

die mit Ferrocyankalium nicht mehr nachgewiesen werden können, sicher erkannt werden können.

Neue Ureometer zur Bestimmung des Harnstoffs wurden von verschiedener Seite vorgeschlagen, so von A. Bouriez [1]), G. Benoit [2]), A. Job [3]) und G. Gade [4]).

Physikalisch-chemische Untersuchungen über das Verhalten der Harnsäure und ihrer Salze in wässrigen Lösungen von Th. Paul (Vortrag, Naturf.-Versammlung. Aachen) [5]).

Neue Methode zum Nachweis der Harnsäure auf mikroskopischem Wege. Um in Harnproben neben Phosphaten und Calciumoxalat die Anwesenheit von Harnsäure festzustellen, bedient sich Albert Brun [6]) eines einfachen Verfahrens, welches auf dem Brechungsexponenten und dem Dichroïsmus dieser Verbindung beruht. Bringt man einen zu untersuchenden Körper in eine Flüssigkeit von bekanntem Brechungsindex und beobachtet unter dem Mikroskop, so wird das Objekt beim Heben des Tubus aufgehellt, wenn sein Brechungsindex kleiner ist als derjenige der Flüssigkeit, während es sich im anderen Falle verdunkelt. Beim Senken des Tubus beobachtet man die entgegengesetzte Erscheinung. Verf. ermittelte nun für die Brechungsindices der Harnsäure und des Calciumoxalates folgende Werthe, neben welchen er die für Phosphate von Des Cloiseaux bestimmten Werthe anführt: Harnsäure: Grosser Index Ng = 1,73, Kleiner Index Nk = 1,53, Mittlerer Index Nm unbekannt Calciumoxalat: Grosser Index Ng = 1,60, Kleiner Index Nk = 1,53, Mittlerer Index Nm unbekannt. Basisches Calciumphosphat: Nm = 1,63. Magnesiumammoniumphosphat: Nm = 1,50. Als Eintauchflüssigkeit bedient er sich des Monobromnaphthalins, welches einen etwas kleineren Brechungsindex als Harnsäure, nämlich 1,66, besitzt. Es genügt, ein sehr kleines Bruchstück der zu untersuchenden Probe in diese Flüssigkeit zu bringen und bei einer Linearvergrösserung von 300 bis 400 zu beobachten, um sofort zu sehen, ob Harnsäure vorliegt. Jedes Partikel, dessen Brechungsindex kleiner als 1,66 ist, kann nicht Harnsäure sein. Ausserdem kann man zur Erkennung der Harnsäurekrystalle noch ihren Dichroïsmus heranziehen, welchen sie im polarisirten Lichte zeigen. Sobald die Richtung des grössten Brechungsindex der Polarisationsebene parallel ist, erscheint der Krystall dunkel rothbraun; hingegen, wenn die Richtung des kleinen Index mit der Ebene zusammenfällt, hellgelb. Bei einer rhombischen Begrenzung des Krystalls findet die stärkste Absorption statt, wenn die kurze Diagonale der Polarisationsebene parallel läuft. In der Praxis genügt es, den Krystall auf dem Objecttisch zu drehen, und zu beobachten, ob er zwei verschiedene Färbungen annimmt. Im letzteren Falle besteht er aus Harnsäure, da Phos-

1) Rép. d. Pharm. 1899, 535, Pharm. Centralh. 1900, 254 (Abbildg.)
2) Journ. de Pharm. et de Chim. 1900, XXI, 9, Pharm. Ztg. 1900, 584 (Abbildg.) 3) Pharm. Ztg. 1900, 942 (Abbildg.). 4) Therap. Monatsh. 1900, No. 4, Pharm. Ztg. 1900, 279. 5) Pharm. Centralh. 1900, 632. 6) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1899, 153.

phate und Calciumoxalat keinen Dichroïsmus zeigen. Als hauptsächlichsten Vortheil seiner Methode betrachtet Verf. die Möglichkeit, auch die kleinsten Bruchstücke zu identificiren, ohne dass die Substanz zerstört wird.

Ein einfaches Verfahren zur Bestimmung der Harnsäure auf Grund der Fällung als Ammonurat; von E. Wörner [1]). 150 cc Harn werden in einem Becherglase auf 40—45° erwärmt und darin 30 g Chlorammonium aufgelöst. Der Niederschlag von Ammonurat wird nach ½—1 stündigem Stehen filtrirt und mit 10 %iger Ammonsulfatlösung chlorfrei gewaschen. Dann wird er auf dem Filter in heisser 1—2 %iger Natronlauge gelöst, das Filter mit heissem Wasser nachgewaschen und Filtrat und Waschwasser in einer Porzellanschaale auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis alles Ammoniak ausgetrieben ist. (Diese Operation kann auch in einem geräumigen Kjeldahl-Kolben ausgeführt werden, doch ist dann fortwährende Beaufsichtigung nöthig, da durch Schäumen leicht Verluste verursacht werden können.) Die alkalische Harnsäurelösung wird in einen Kjeldahl-Kolben gespült, mit 15 cc concentrirter Schwefelsäure und etwas Kupfersulfat zerstört und das gebildete Ammoniak in bekannter Weise bestimmt. 1 cc n/10-Schwefelsäure entspricht 0,0042 g Harnsäure. — Geringe Mengen von Eiweiss sind auf die Bestimmung ohne Einfluss, grössere wirken störend. Ob in anderen pathologischen Harnen die Methode versagt, muss die Praxis erst ergeben. Harne mit Urat- oder Phosphatsedimenten können ohne weiteres zur Bestimmung benutzt werden.

Ueber die Wörnersche Methode der Harnsäurebestimmung; von M. Lewandowsky [2]). Wie die ursprüngliche Hopkinssche Methode kann auch die von Wörner eingeführte Modification dadurch versagen, dass das Ammoniumurat nicht ausfällt. Verf. fand als entscheidend hierfür eine übergrosse Acidität des Harns. Die Grenze liegt zwischen 3—3,3 cc Normalsäure für 150 cc Harn. Es muss daher entweder vorher die Acidität bestimmt und ev. regulirt werden, oder es kann auch der Harn einfach neutralisirt werden. Alkalische Reaction ist nicht nöthig, schwach saure oder neutrale sogar günstiger.

Für die *Bestimmung der Harnsäure im Harn* nach der Methode von Gowland-Hopkins empfiehlt Ginsberg [3]) folgende Arbeitsweise: Man sättigt 100 cc Harn mit Salmiak, lässt 3—4, besser noch 12—24 Stunden unter gelegentlichem Umrühren stehen, bringt den Niederschlag von harnsaurem Ammonium auf ein Filter, wäscht 2—3 mal mit gesättigter Ammonsulfatlösung und löst ihn sodann in heissem Wasser und einigen Tropfen Sodalösung. Nachdem die Flüssigkeit auf 100 cc gebracht worden ist, versetzt man mit 20 cc concentrirter Schwefelsäure, erhitzt auf 60° und titrirt sogleich mit Zwanzigstelnormal-Permanganat. Die Titration

1) Ztschr. f. physiol. Chem. 1900, XXIX, S. 70.
2) Ztschr. kl. Med. 1900, S. 199; durch Chem. Rep. 1900, S. 219.
3) Farmazeft; Chem. Ztg. 1899, Rep. 256.

ist beendet, wenn eine Rosafärbung im Laufe einiger Sekunden, nicht in mehr, verschwindet. 1 cc der Permanganatlösung entspricht 0,00375 Harnsäure.

Harnsäurebestimmung. Die Harnsäure ist in Natriumphosphat nach folgender Gleichung löslich: $Ur + Na_2HPO_4 = NaUr + NaHPO_4$ Monophosphaten gegenüber dagegen tritt bei Uraten folgender Vorgang ein, z. B.: $BaUr + Ba(H_2PO_4)_2 = Ur + 2BaHPO_4$. Löst man Harnsäure in Natriumphosphat und setzt Baryum- oder Calciumchlorid zu, so setzt sich freie Harnsäure und Dibaryum-(Calcium-)Phosphat ab. Im Urin finden sich saure Phosphate und Urate. Setzt man ihm Baryumchlorid zu, so entsteht $BaHPO_4$ und freie Harnsäure. Im Niederschlag befindet sich auch Baryumsulfat, von den Sulfaten, die sich ebenfallls mit dem Urin ausscheiden, herrührend. Neutralisirt man, so geht die Harnsäure in Urat über, das durch den Baryumchloridüberschuss als Baryumurat ausgeschieden wird. Praktisch sind diese Eigenschaften der Harnsäure nach Jager[1]) folgendermaassen auszunutzen: Zu 100 cc Urin setzt man 20 cc Normal-Baryumchlorid (120 g per Liter), lässt absetzen, filtrirt und wäscht mit Wasser. Das Filtrat wird mit Natriumhydrat alkalisch gemacht, bis es Phenolphthaleïn roth färbt. Nach 24 bis 48 Stunden wird der sehr voluminöse Niederschlag durch ein gewogenes Filter filtrirt, mit etwa 50 cc 3- bis 4 %ig. Salzsäure versetzt, wodurch die Phosphate gelöst werden und Harnsäure frei wird. Nach 24 Stunden etwa wird der Harnsäureniederschlag abfiltrirt, mit Wasser, dann mit Alkohol ausgewaschen, mit Aether übergossen, getrocknet und gewogen.

Quantitative Bestimmung der Harnsäure nach A. Jolles[2]). Die Methode basirt auf der Beobachtung, dass Harnsäure, mit einer schwefelsauren Permanganatlösung von bestimmter Concentration vorsichtig oxydirt, quantitativ in Harnstoff und Kohlensäure zerfällt, ohne dass der Harnstoff weiter verändert wird oder dass Stickstoff oder sonstige stickstoffhaltige Körper auftreten. Die Bestimmung geschieht durch Messung des aus dem Harnstoff durch Bromlauge entwickelten Stickstoffes, wozu Verf. ein Schüttelgefäss vorschlägt. Das Verfahren wird wie folgt angewendet: Die Harnsäure wird aus dem Harn nach Hopkins-Folin durch essigsaures Ammon abgeschieden, mit Ammoncarbonatlösung gewaschen, das Ammoniak durch Kochen mit Magnesia entfernt, die zurückbleibende Harnsäure unter langsamem Zusatz von Permanganat mit Schwefelsäure gekocht und der Permanganatzusatz bis zum Bestehenbleiben der Rothfärbung zugesetzt. Die Lösung wird hierauf vorsichtig alkalisch gemacht, in das Schüttelgefäss gebracht, der Stickstoff durch Bromlauge entwickelt und gemessen.

Nach Gautrelet[3]) ist *zur Bestimmung der Harnsäure* folgendes Verfahren zu empfehlen: Man sättigt 20 cc unfiltrirten

1) Pharmaceut. Weekbl. 1900. 2) Ztschr. f. angew. Chem. 1900.
2) Répertoire de Pharm. 1900, No. 1.

Harns genau mit einer schwachen Alkalilösung und fügt dann 5 cc 15 %iger Essigsäure hinzu. Dann bringt man in eine Porzellanschaale einige Tropfen einer Lösung aus Kaliumferrocyanid 0,2 g, Salzsäure 5 Tropfen und Wasser 200 cc. Andererseits bereitet man sich eine zweite Lösung aus Kupfersulfat 2,4 g, Natriumsulfit 5 g, Essigsäure 5 cc und Wasser 1 Liter. Nun fügt man diese zweite Lösung tropfenweise dem Urin zu, bis ein Tropfen von letzterem die erstgenannte Ferrocyanidlösung rosenroth färbt. Jeder $^1/_{10}$ cc der verbrauchten Kupfersulfatlösung entspricht dann je 0,01 g Harnsäure in 1 Liter Urin.

Für die *Bestimmung der Harnsäure im Urin* modificirte E. Mallet[1]) die Methode von Denigès in der Weise, dass er zunächst aus 100 cc Urin durch Versetzen mit 10 cc einer Lösung von 160 g wasserfreier Soda in 1 Liter Wasser die Phosphate entfernt, sodann filtrirt und hierauf die Harnsäure fällt, indem er 5 cc einer Kupfersulfatlösung mit 40 g des Salzes im Liter und 20 cc einer Lösung, welche auf 1 Liter Wasser 100 g krystallisirtes Natriumhyposulfit und 100 g Seignettesalz enthält, hinzufügt. Der Niederschlag wird gut ausgewaschen, in 500 cc Wasser vertheilt, 5 cc Schwefelsäure hinzugefügt und schliesslich mit Chamäleonlösung titrirt.

Volumetrische Bestimmung der Harnsäure im Harn. Tunnicliffe und Rosenheim[2]) benutzen zur Titration Piperidin nach folgender Methode: Die harnsauren Salze werden mittelst Ammoniumchlorid aus dem Harn ausgefällt und mittelst Salzsäure zersetzt. Die freie Harnsäure wird mit 20 bis 30 cc heissem Wasser gewaschen, einige Tropfen Phenolphthaleïnlösung zugesetzt, die Mischung heiss erhalten und nun soviel $^1/_{20}$-Normal-Piperidinlösung zugegeben, bis Rothfärbung eintritt. Jeder Cubikcentimeter der $^1/_{20}$-Normal-Piperidinlösung entspricht 0,0084 g Harnsäure.

Nachweis von Harnsäure in Harnsteinen; von Denigès[3]). Zum Nachweis der Harnsäure in Harnsteinen und ähnlichen Concretionen bedient man sich meist der Murexidreaction oder anderer Farbenreactionen. Die vom Verfasser empfohlene Methode beruht auf der Bildung eines Niederschlages von unlöslichem Quecksilberurat. Zur Ausführung derselben zerreibt man einige Stückchen des Harnsteines mit 5—6 cc Wasser und 2 Tropfen Natronlauge, erhitzt das Gemisch zum Sieden und verdünnt mit dem gleichen Volumen Wasser. Man filtrirt und setzt zu dem erkalteten Filtrat $^1/_5$ oder $^1/_4$ seines Volumens einer sauren Quecksilbersulfatlösung (5 g Quecksilberchlorid, 20 cc Schwefelsäure, 100 cc Wasser) hinzu. Entsteht nach dem Umschütteln ein weisser, flockiger Niederschlag, so kann man auf die Gegenwart von Harnsäure in dem untersuchten Harnstein schliessen. Diese Reaction ist sehr empfindlich, sie gestattet noch den Nachweis von 0,01 bis 0,02 mg

1) Repert. d. Pharm. 1899, 100. 2) Wiener med. Presse, 1899, 1600.
3) Bull. Soc. Pharm. de Bordeaux nach Répert. de Pharm.

Harnsäure in 1 cc Wasser; allerdings entsteht bei so geringen Mengen kein Niederschlag, sondern nur eine Opalescenz. Die Reaction lässt sich auch in bequemer Weise unter dem Mikroskop ausführen.

Ueber den Nachweis von Eiweiss im Harne. Bereits im Jahre 1896 hat A. Jolles darauf hingewiesen, dass sowohl die Essigsäure - Ferrocyankaliumprobe, als auch die Spiegler'sche Reaction zum Nachweis von Eiweiss im Harne einige Nachtheile besitzen, die ihrer dauernden Einführung in die klinische Urologie im Wege stehen. Er empfahl damals folgendes Reagens, welches allen Anforderungen genügen sollte: Hydrarg. bichlorat. corros. 10,0, Acid. succinic. 20,0, Natr. chlorati 10,0, Aqu. destillat. 500,0. Jolles hat dieses Reagens seit 1896 bei einer sehr grossen Zahl von Harnproben benutzt, die Ergebnisse waren bis auf 2 Fälle einwandsfrei und zuverlässig. In den 2 Fällen lieferte das Reagens ein negatives, die Salpetersäureprobe dagegen ein positives Resultat. Die 2 Harnproben hatten ein sehr niedriges specifisches Gewicht und einen minimalen Gehalt an Salzen, namentlich an Chloriden. Wurden die beiden Harnproben mit etwas Chlornatrium versetzt, so war durch den Zusatz des Reagens das Eiweis sofort nachweisbar. Infolgedessen hat Verf.[1]) den Kochsalzgehalt des Reagens von 10 auf 20 erhöht. Die Prüfung auf Eiweiss geschieht wie früher, indem man 4—5 cc von dem vorher filtrirten Harne mit 1 cc 30 %iger Essigsäure ansäuert, hierauf 4 cc von dem Reagens hinzufügt und schüttelt. In einem zweiten Reagensglase versetzt man 4—5 cc Harn ebenfalls mit 1 cc Essigsäure, fügt 4 cc destillirtes Wasser hinzu und schüttelt um. Durch Vergleichung beider Flüssigkeiten lassen sich noch mit Sicherheit Eiweissspuren feststellen, die durch die Ferrocyankaliumprobe nicht mehr zu erkennen sind.

Jul. Amann[2]) benutzt das Jolles'sche Reagens, dessen Zusammensetzung er änderte, zur quantitativen Bestimmung des Albumins im Harne. Er gebraucht dazu einen Apparat, der ähnlich dem Esbach'schen Albuminimeter construirt ist, aber nicht das Gewicht, sondern das Volumen des im Harne vorhandenen Albumins abzulesen gestattet. Das Reagens besteht aus: Hydrarg. bichlorat. corros. 10,0 g, Acid. succinic. 20,0 g, Natr. chlorat. 10,0, Acid. acet. glacial 50,0, Spirit. rectif. 250,0 cc, Aq. dest. ad 500,0 cc. Man füllt den Apparat bis zur unteren Marke mit dem filtrirten Urin, fügt bis zur oberen Marke von dem Reagens hinzu, verschliesst mit dem Stopfen, wendet einmal um und lässt 12 Stunden stehen, worauf man das Volumen Eiweiss in Cubikcentimetern abliest. Giebt ein Harn, mit dem Reagens versetzt, weder eine Trübung noch einen Niederschlag, so sind Albuminoïde nicht vorhanden; entsteht kein Niederschlag, wohl aber eine Trübung oder eine Opalescenz und giebt eine andere Probe des

1) Ztschr. f. anal. Chem. 1900, 146.
2) Schweiz. Wochschr. f. Chem. und Pharm. 1900, S. 265.

Urins mit Essigsäure in der Kälte eine Opalescenz, so enthält der Harn Nucleoalbumin (Mucin), bleibt die mit Essigsäure versetzte Probe klar, so ist Pepton oder Albumose im Harn vorhanden. Entsteht auf Zusatz des Amann'schen Reagens ein Niederschlag und bleibt die Flüssigkeit über diesem klar, so enthält der Harn nur Albumin, ist die über dem Niederschlag befindliche Flüssigkeit trübe, so sind Eiweiss und Pepton anwesend.

Ein Verfahren zur raschen und hinreichend genauen *klinischen Bestimmung von Harneiweiss* wurde von G. Denigès[1]) angegeben. Die Ausführung gestaltet sich je nach der Menge der vorhandenen Eiweisskörper verschieden. Er unterscheidet drei verschiedene Fälle:

1. Der Harn enthält höchstens 1,10 g Eiweissstoffe im Liter: Man bringt in einem Maasskolben von 200 cc Inhalt 20 cc einer Quecksilberkaliumjodidlösung (13,55 g Quecksilberchlorid und 36 g Jodkalium zu 1 Liter gelöst) und 2 cc Eisessig mit 150 cc Harn zusammen, füllt auf 200 cc mit Wasser auf und filtrirt rasch durch ein Faltenfilter. 125 cc des Filtrates vermischt man mit 25 cc einer ammoniakalischen, gegen Silbernitrat eingestellten Cyankaliumlösung und filtrirt abermals nach 2 bis 3 Minuten langem Stehen. Zu 120 cc des nun erhaltenen Filtrates lässt man so viel n/10-Silbernitratlösung zufliessen, dass eine schwache, aber beständige Trübung entsteht. Die verbrauchten Zehntel-cc minus 48 geben an, wie viel Decigramme Eiweissstoffe in 1 Liter Harn enthalten sind.

2. Der Harn enthält mehr als 1,10 g Eiweissstoffe im Liter: In diesem Falle ist der Harn mit Wasser zu verdünnen, dass das Mischungsverhältniss ungefähr den unter 1 angegebenen Mengen entspricht. Die Bestimmung geschieht dann in der gleichen Weise.

3. Der Harn enthält weniger als 0,20 g Eiweissstoffe im Liter. Man stellt sich zunächst einen Harn mit ziemlich beträchtlichem Eiweissgehalt — 2 bis 4 g im Liter — her, verdünnt denselben mit einer Fluornatriumlösung in der Weise, dass man einen Harn erhält, welcher im Liter 1 g Eiweiss und 5 g Fluornatrium enthält. Zur Conservirung fügt man etwas Thymol hinzu. Man bringt dann in fünf genau bezeichnete und bei 10 cc mit einer Marke versehene Reagensgläser von dieser Harnmischung je 0,1; 0,2; 0,4; 0,8; 1,2 cc und füllt mit Wasser oder eiweissfreiem Harn auf 10 cc auf. In ein anderes Reagensglas von derselben Grösse füllt man dann 10 cc des Harns, in welchem der Eiweissgehalt bestimmt werden soll. Nach Versetzen sämmtlicher Proben mit 2 cc einer 5 %igen Natriummetaphosphatlösung und 4 Tropfen Schwefelsäure und 5 Minuten langem Einstellen in das kochende Wasserbad lässt sich beim Vergleich der Trübung des zu prüfenden Harns mit den Probemischungen die Menge der Eiweissstoffe abschätzen. Enthält der Harn ein Gemisch aus Serumalbumin und

1) Journ. d. Pharm. et de Chim. 1899, S. 97.

Globulin, so bestimmt man zunächst, wie angegeben, die Gesammtmenge der Eiweissstoffe, fällt dann das Globulin durch Magnesiumsulfat, sammelt den Niederschlag auf einem Filter, löst ihn in Wasser und bestimmt die Globulinmenge wie angegeben. Aus der Differenz zwischen Gesammteiweiss und Globulin ergiebt sich der Gehalt an Serumalbumin. Bei Gegenwart eines Alkaloïds oder von Peptonen muss man zwei Bestimmungen nach einander ausführen, die eine direct, die andere nach Koagulirung der Eiweisskörper durch Wärme. Die Differenz zwischen beiden Resultaten ergiebt die Menge der Eiweissstoffe.

Esbachs Albuminimeter; von E. Gawalowski[1]). In einer vorläufigen Mittheilung macht Gawalowski darauf aufmerksam, dass man bei der Bestimmung von Eiweiss im Harn mittelst des Esbachschen Albuminimeters viel zu hohe Resultate erhält, wenn der zu untersuchende Harn sehr reich an Harnsäure und Harnstoff ist. Er schlägt für das Esbach'sche Reagens folgende Zusammensetzung vor. 10 g Pikrinsäure, 20 g Citronensäure löse man in 500 cc Wasser, füge 350 cc 95° Alkohol hinzu und fülle mit Wasser zum Liter auf. Wenn die Reaction auf Eiweiss unter den von Esbach angegebenen Kautelen mit diesem Reagens bei 40—60° C. vorgenommen wird, verkürzt sich die Zeit der Ablesung des Ergebnisses um die Hälfte und nähert sich die Angabe bedeutend dem wahren Eiweissgehalte.

Salicylsulfosäure zum Nachweis von Eiweiss im Harn wird durch Mankiewicz[2]) empfohlen. Der klare, möglichst filtrirte Harn (trüber Harn wird durch Zusatz von etwas Magnesiumsulfat oder Natriumbicarbonat und Filtration geklärt) wird in Menge von ca. 10 cc in einem Reagensröhrchen mit 0,1 bis 0,15 g Sulfosalicylsäure (d. i. ungefähr die Menge einer Erbse) in Substanz versetzt und stark geschüttelt; ist Eiweiss vorhanden, so entsteht eine deutliche Trübung, sodass etwa bei 0,001 % Eiweissgehalt eine sehr schwache bläuliche diffuse Färbung, welche nur auf dunkler Unterlage deutlich erkennbar ist, entsteht; bei 0,003 % Eiweiss ist die Trübung deutlich, opalescirend: bei 0,005—0,01 % nimmt der Niederschlag eine weissliche Färbung an; bei 0,02 % Eiweiss ist die Trübung ganz dicht.

L. Garnier und L. Michel[3]) machen darauf aufmerksam, dass der *Nachweis von Nucleoalbumin im Harn mit Tannin* (Reagens von Almén) nach dem Verfahren von Ott nicht zum Ziele führe, indem hierdurch auch in Harnen, welche kein Nucleoalbumin enthalten, Niederschläge hervorgerufen werden. Man soll sich nach den Vorschlägen der Verfasser folgender Methoden bedienen: 1. Reaction von Keller, mit einer Pipette ausgeführt, welche die Beobachtung einer schwachen weissen Zone 1 oder 2 mm oberhalb der Berührungsschicht von Salpetersäure und Harn gestattet. — 2. Einwirkung von Essigsäure auf den

1) Pharm. Post 1900, S. 83. 2) Berl. klin. Wochenschr. 1900, No. 51.
3) Journ. de Pharm. et de Chim. 1899, X, S. 150.

mit 2 Vol. Wasser verdünnten Harn. (Bildung einer in einem Ueberschuss von Essigsäure verbleibenden, durch Salzsäure verschwindenden Trübung.) — 3. Erwärmen des Harns, Zusatz von 1/10 Salpetersäure ohne das Erwärmen fortzusetzen (Trübung beim Abkühlen). — Wenn diese Reactionen auch nicht absolut sicher sind, so werden sie doch in den meisten Fällen die Gegenwart von Nucleoalbumin entdecken lassen.

Ueber die Bestimmung des Zuckers in diabetischen Harnen; von G. Pattein und E. Dufau[1]). In einer früheren Mittheilung[2]) hatten die Verff. darauf hingewiesen, dass der im diabetischen Harn vorhandene Zucker stets als d-Glykose zu betrachten ist, selbst wenn mittelst des Saccharimeters geringere Mengen gefunden werden als bei der Bestimmung mit Fehling'scher Lösung. Eine Differenz in den nach beiden Methoden ermittelten Zuckermengen ist auf die Gegenwart von linksdrehenden Substanzen zurückzuführen, welche bei der Behandlung des Harnes mit basischem Bleiacetat (behufs Vorbereitung für die polarimetrische Untersuchung) nicht vollständig abgeschieden werden. Es empfiehlt sich daher an Stelle des basischen Bleiacetats Quecksilbernitrat (Merkurinitrat) anzuwenden; man erhält dann eine Flüssigkeit, welche ausser dem vorhandenen Zucker keine Substanz enthält, die eine Wirkung auf den posarisirten Lichtstrahl ausüben könnte. Durch Untersuchungen von Pellet wurde festgestellt, dass das basische Bleiacetat je nach seiner Zusammensetzung verschieden auf die Zuckerarten einwirkt; ferner ist die Reaction der zuckerhaltigen Flüssigkeit sowie deren Gehalt an Salzen von wesentlichem Einfluss auf die Wirkung des basischen Bleiacetats. Pellet hat daher empfohlen, statt basischen Bleiacetats eine Lösung des neutralen Salzes anzuwenden, und zwar sollen auf 100 cc Harn 10 cc einer vollkommen neutralen Lösung von 300 g Bleiacetat in 1 Liter destillirten Wassers zugesetzt werden, bezw. soviel, bis auf weiteren Zusatz kein Niederschlag mehr entsteht. Bei Nachprüfung dieses Verfahrens fanden die Verff., dass die Anwendung des neutralen Bleiacetats vor derjenigen des basischen Salzes zwar ihre Vortheile hat, dass aber andererseits wieder gewisse Albuminoïde, namentlich die Peptone, weder durch die Lösung des basischen noch durch die des neutralen Bleiacetats ausgefällt werden, so dass die Bestimmungen im Saccharimeter bei dieser Arbeitsweise stets ungenau sein werden. Die Verff. haben daher auf ihre Methode zurückgegriffen und verfahren in folgender Weise: Zur Herstellung der anzuwendenden Quecksilbernitratlösung werden 200 cc Quecksilbernitratlösung (die Stärke ist nicht angegeben) in einem graduirten Cylinder von 1 Liter Inhalt mit 500—600 cc Wasser und soviel Natronlauge vermischt, bis durch letztere ein schwacher Niederschlag hervorgerufen wird; hierauf wird das Volumen auf 1 Liter ergänzt. Von dem zu untersuchenden Harn werden 50 cc mit

1) Répert. de Pharm. 1900. 2) dies. Ber. 1899, 542.

soviel dieser Quecksilbernitratlösung versetzt, als durch dieselbe ein Niederschlag entsteht; man fügt dann tropfenweise Natronlauge bis zur ganz schwach alkalischen Reaction hinzu, füllt auf 100 oder 150 cc auf und filtrirt. Das Filtrat darf eine nur ganz schwache alkalische Reaction zeigen, auf Zusatz von Natronlauge darf kein Niederschlag in demselben entstehen. Es enthält dann nur noch Spuren von Quecksilber, welche durch Zusatz einer sehr geringen Menge von Natriumhypophosphit abgeschieden werden können. 50 cc der dann gewonnenen klaren Flüssigkeit dient zur polarimetrischen Bestimmung des Zuckergehaltes. Andere 50 cc werden zur volumetrischen Bestimmung mit Fehling'scher Lösung benutzt. Auf die Ermittelung der Zuckermenge nach letzterer Methode hat eine Spur Quecksilber in der Zuckerlösung keinen Einfluss; der Zusatz von Natriumhypophosphit muss hierbei natürlich unterbleiben. Die bei der einen oder anderen Bestimmung erhaltenen Zahlen werden mit 2 oder 3 multiplicirt, je nachdem man die angewandten 50 cc Harn auf 100 oder 150 cc aufgefüllt hatte. Die ausgeführten Controllanalysen zeigen, dass die Methode sehr exacte und übereinstimmende Resultate liefert. Die Verff. kommen auf Grund ihrer Untersuchungen zu dem Schlusse, dass es zur genauen Feststellung des Zuckergehaltes eines Harnes erforderlich ist, die polarimetrische Bestimmung und die Bestimmung mittelst Fehling'scher Lösung neben einander auszuführen. Die Resultate müssen übereinstimmen. Zur Entfernung der die polarimetrische Bestimmung störenden Substanzen ist Quecksilbernitrat anzuwenden.

Quantitative Bestimmung des Zuckers im Harn. Da in der Praxis auf Zucker zu prüfende, diabetische Harne vorkommen können, bei denen die üblichen gewichtsanalytischen Methoden aus verschiedenen Gründen nicht brauchbar sind, und auch die Ergebnisse der Polarisation und Gährungsmethode bei anormalen Harnen mit Vorsicht aufgenommen werden müssen, haben J. Troeger und W. Meine[1]) versucht, ein Verfahren auszuarbeiten, welches gestattet, bei solchen Harnen den Zuckergehalt auch dann zu bestimmen, wenn dieselben, mit Fehling'scher Lösung gekocht, das Kupferoxydul in sehr fein vertheiltem Zustande suspendirt enthalten. Verf. bedienen sich einer modificirten Fehling'schen Lösung, welche an Stelle der vorgeschriebenen 173 g Seignettesalz 100 g Glycerin im Liter enthält. Der Kupfergehalt dieser Lösung wurde in der Weise ermittelt, dass in einem aliquoten Theil derselben nach dem Ansäuern das Kupfer in Form von Halbschwefelkupfer bestimmt wurde. Der Ersatz des Seignettesalzes durch Glycerin erschien aus dem Grunde nöthig, weil die Säure eine Abscheidung von Weinsteinkrystallen bewirkt, welche durch Auswaschen von dem Schwefelkupferniederschlag nicht zu trennen sind. Zur quantitativen Bestimmung des Zuckers im Harn werden jedesmal 60 cc der glycerinhaltigen Kupfer-

1) Archiv der Pharmacie 1900, Heft 4.

lösung verwendet, welche in einer Porzellanschaale mit 5—20 cc Harn (je nach dem Zuckergehalt) 15 Minuten lang erhitzt werden. Der heisse Schaaleninhalt wird alsdann in einen Maasskolben (100 cc) gespült und aufgefüllt bis zur Marke, die für die Temperatur von 45° C. eingestellt ist. Diese Mischungstemperatur von 45° C., auf welche die corrigirte Marke des Kolbens Bezug hat, wurde durch eine Reihe von empirischen Versuchen ermittelt. Der warme Inhalt des Kolbens, der das Kupferoxydul in sehr fein vertheilter Form suspendirt enthält, wird hierauf mit Talkum kräftig durchgeschüttelt und dann, um ein schnelles Filtriren zu ermöglichen, gleichzeitig durch zwei dichte Filter filtrirt. Ein Theil des erkalteten Filtrats wird abgemessen, hierin der Kupfergehalt in der oben beschriebenen Weise bestimmt und schliesslich auf die Gesammtmenge, 100 cc, umgerechnet. Zieht man nun diesen Kupfergehalt von der in den angewandten 60 cc enthalten gewesenen Kupfermenge ab, so erhält man diejenige Kupfermenge, welche von dem Harnzucker reducirt worden ist. Mit Hülfe der Allihn'schen Tabellen lässt sich leicht die in dem abgemessenen Volum Harn enthaltene Zuckermenge und somit der Procentgehalt des Harnes an Zucker feststellen.

Prüfung von Harn auf Zucker. A. R. Elliot[1]) beschreibt folgende einfache Methode zum Nachweis bezw. zur quantitativen Bestimmung von Zucker im Harn. Man bereitet sich zwei Lösungen Die Lösung A besteht aus; Cupr. sulfuric. 1,8, Glycerin 11,6, Aq. destillat. 9,7, Liq. Kali caustic. 124,0. Die Lösung B ist eine gesättigte Lösung von Weinsäure in Wasser. Man bringt 3,9 g der Lösung A in ein Reagensglas, erhitzt zum Kochen, fügt 3 Tropfen der Lösung B hinzu, erhitzt abermals und setzt tropfenweise von dem zu untersuchenden Harn hinzu (nach Zusatz eines Tropfens wird jedesmal aufgekocht), bis eine Reduction zu bemerken ist. Zur quantitativen Bestimmung des Zuckers mischt man 3,9 g Lösung A, 3 Tropfen Lösung B und 3,9 g Salmiakgeist in einem Reagensglase und setzt soviel Wasser hinzu, dass das Gewicht der ganzen Mischung 31,0 g beträgt. Diese Menge wird durch 0,0065 g Traubenzucker reducirt bezw. entfärbt. Man erhitzt und fügt aus einer Bürette den Harn tropfenweise (1 Tropfen = 0,062 cc) bis zur Entfärbung der Kupferlösung hinzu. In der zur Entfärbung des Gemisches erforderlichen Harnmenge sind 0,0065 g Traubenzucker enthalten. Beträgt das specifische Gewicht des Harns etwa 1,028, so muss man denselben mit der gleichen Menge Wasser verdünnen. Die Resultate sollen für klinische Zwecke hinreichend genau sein.

Eine Fehlerquelle bei der Prüfung von Harn auf Zucker mittelst Fehlingscher Lösung; von J. Eury[2]). Prüft man einen Harn mit Fehlingscher Lösung, so kann man auf die Gegenwart von Zucker nur dann schliessen, wenn ein rothbrauner Nieder-

1) Apoth.-Ztg. 1900, 595.
2) Répert. de. Pharm. 1900.

schlag von Kupferoxydul entsteht. Es kommt jedoch nicht selten vor, dass man in Harnen, welche unter Umständen nicht unbeträchtliche Mengen Zucker enthalten, beim Kochen mit Fehlingscher Lösung keinen Niederschlag erhält. Man bemerkt in solchen Fällen wohl eine plötzliche Entfärbung der Flüssigkeit, dieselbe bleibt aber klar. Lässt man das Gemisch stehen, so färben sich die oberen Schichten der Flüssigkeit rothbraun und es bildet sich ein brauner Niederschlag, der sich bald am Boden des Reagensglases absetzt. Der Verfasser hat die Ursachen dieses eigenthümlichen Verhaltens gewisser Harne näher untersucht. Da sich nach seinen Beobachtungen der braune Niederschlag immer erst beim Abkühlen der Mischung, aber niemals beim Kochen derselben bildete und stets zunächst an der Oberfläche der Flüssigkeit auftrat, glaubte er die Entstehung desselben auf einen Oxydationsvorgang zurückführen zu müssen; der Sauerstoff der Luft konnte eine Einwirkung auf das zunächst gebildete Kupferoxydul ausüben. Er führte daher die Reaction im Vacuum aus. Die Flüssigkeit entfärbte sich sehr rasch, sie blieb klar, auch beim Abkühlen im Vacuum. Wurde nach dem Abkühlen der Luftzutritt gestattet, so entstand auch dann kein brauner Niederschlag. Wurde aber das Vacuum aufgehoben, während die Flüssigkeit noch warm war, so trat sogleich ein brauner Niederschlag auf. Die Bildung desselben ist demnach auf eine nur in der Wärme eintretende Oxydation zurückzuführen. Dies wurde auch dadurch bewiesen, dass beim plötzlichen Abkühlen der Mischung kein Niederschlag erhalten wurde. Der Niederschlag besteht nicht aus Kupferoxydul, seine Entstehung kann daher nicht als Beweis für die Gegenwart von Zucker gelten. Die dieses Verhalten zeigenden Harne erwiesen sich jedoch bei der Prüfung im Polarimeter sämmtlich zuckerhaltig; die Glykose war bei verschiedenen derartigen Beobachtungen in einer Menge von 1,5 bis 60 g im Liter vorhanden. Es musste daher diese Reaction auf einen oder mehrere fremde Körper zurückzuführen sein. Der Versuch, dieselben mit basischem oder neutralem Bleiacetat auszufällen, hatte kein positives Resultat, hingegen gaben diese Harne nach der Behandlung mit Bleiacetat und Quecksilbernitrat oder -chlorid mit Fehlingscher Lösung die reguläre Reaction auf Glykose. Durch eingehende Untersuchungen konnte der Verfasser den Nachweis führen, dass die Gegenwart von Kreatinin im Harn der Reaction zwischen Glykose und Fehlingscher Lösung hinderlich ist. Das gleiche Verhalten zeigen die sogenannten Kreatininbasen von Gautier; das Crusokreatinin, Xanthokreatinin und Amphikreatinin. Sie verhindern ebenfalls die Abscheidung von Kupferoxydul. Es ist anzunehmen, dass diese Verbindungen sich mit Kupferoxydul zu einer löslichen Verbindung vereinigen, welche sich in der Wärme bei Luftzutritt oxydirt unter Bildung von Kupferoxyd oder einer Verbindung von Kupferoxyd mit Kreatinin. Nothwendig ist für diesen Vorgang die Gegenwart einer hinreichend grossen Menge von Kreatinin, welche alles Kupfer in Lösung zu halten vermag.

Die Menge des Zuckers hat auf die Reaction zwischen Kreatinin und Kupferverbindung anscheinend keinen Einfluss. Der Versuch lehrt, dass man bei der Untersuchung von Harn auf Zucker mittelst Fehlingscher Lösung in zweifelhaften Fällen den Harn stets vorher mit einem Quecksilbersalz zu behandeln hat, um Bestandtheile, welche die Reaction zwischen Zucker und Fehlingscher Lösung stören — wie im vorliegenden Falle das Kreatinin — zu entfernen. Ob nun die Kreatininbasen das beschriebene Verhalten zeigen, oder ob auch andere Körper die Ursache desselben sind, sollen weitere Untersuchungen des Verfassers lehren.

Um zu verhindern, dass bei der *Fehlingschen Zuckerbestimmung* das Kupferoxydul durch das Filter läuft, empfiehlt G. Schuftan[1]) auf das Filter eine kleine Menge Kieselguhr zu geben, wodurch man ein völlig klares Filtrat erzielt.

Ein neues *Gährungssaccharometer für unverdünnte Urine* hat Theodor Lohnstein[2]) construirt. Dasselbe besteht aus einem U-rohrförmig gestalteten Glasgefäss, dessen kürzerer kugeliger Schenkel durch einen eingeschliffenen Stöpsel geschlossen werden kann, während der andere dauernd offen bleibt. Dieses Gefäss wird mit der dem Apparate beigegebenen Menge Quecksilber gefüllt, darauf 0,5 cc des zu untersuchenden Urins mit der zu dem Apparate gehörigen geaichten Pravazspritze auf die Quecksilberoberfläche der Kugel gebracht. Nunmehr 0,1 cc (=1 Theilstrich der Pravazspritze) Hefebrei (etwas Presshefe wird mit dem 2 bis 3 fachen Volumen gewöhnlichen Wassers zu einem Brei angerührt) zu dem Urin gegeben und dann die Kugel verschlossen. Die durch die Gährung entwickelte Kohlensäure verdrängt einen Theil des Quecksilbers aus der Kugel; dadurch steigt das Niveau desselben in dem andern Schenkel, dem Messrohr, und nach Beendigung der Gährung, die sich durch die Konstanz der Quecksilbersäule anzeigt, kann man an der (abnehmbaren) Theilung des Apparates direct den Zuckergehalt des Urins ablesen. Die Vorzüge des von der Firma Noffke & Co.-Berlin dargestellten neuen Apparats gegenüber den bisher gebräuchlichen Gährungssaccharometern beruhen darauf, dass im Gegensatz zu diesen sämmtliche aus dem Urin durch Gährung entstehende Kohlensäure im Apparat verbleibt. Da die geringe zur Bestimmung gebrauchte Menge Harn sich mit im Verhältniss zu ihrem Volumen sehr grosser freier Oberfläche und sehr geringer Tiefe auf dem Quecksilber ausbreitet, geht die gasförmige Abscheidung der durch Gährung entstandenen Kohlensäure viel schneller vor sich, als bei den bisherigen Saccharometern. Bei Einhaltung einer Temperatur von 34—38° C. (leicht durch Setzen des Apparats in eine mit Wasser gefüllte Kasserole zu erzielen, die durch ein in passender Entfernung darunter gestelltes Lämpchen erwärmt wird) kann daher selbst bei den stärksten Zuckergehalten die Ablesung schon nach 3—4 Stunden erfolgen.

1) Apoth. Ztg. 1901, 302. 2) Münchn. Med. Wschr. 1899, No. 50.

Nachweis von kleinen Mengen Zucker im Harn. Im Anschluss an einen Vortrag, den Otto Ruff in der D. Pharm. Ges. über die Methoden zur Erkennung und Darstellung von Zuckern gehalten hat, machte Fr. Eschbaum[1]) auf den Werth des Nachweises auch sehr kleiner Mengen Zucker im Harn aufmerksam, da jedes Vorkommen desselben nach Ansicht des Verf. anormal ist. Er empfiehlt als ganz untrüglich die Phenylhydrazinprobe, welche in folgender Weise auszuführen ist: In ein gewöhnliches Reagensglas bringt man gleiche Volumtheile von Erbsen- bis Bohnengrösse salzsaures Phenylhydrazin und Natrium aceticum crystallisatum und füllt das Reagensglas fast bis unter den Rand voll mit dem zu untersuchenden Harn, verschliesst mit einem Korken und schüttelt solange, bis sich die Reagentien gelöst haben. Alsdann setzt man den Stopfen lose auf und setzt das Reagensglas, so, dass es fast ganz unter Wasser steht, in ein siedendes Wasserbad und entfernt gleichzeitig die Flamme. So lässt man es mindestens eine halbe Stunde, besser aber länger, bis das Wasserbad vollständig erkaltet ist, stehen. Verf. lässt es gewöhnlich über Nacht stehen; am anderen Morgen haben sich die Krystalle, falls der Harn zuckerhaltig ist, abgesetzt und werden mittelst einer Pipette herausgenommen und auf einem Objectträger mit Deckglas untersucht. Es ist erforderlich, eine starke Vergrösserung anzuwenden, da bei geringem Zuckergehalt die Krystalle sehr klein ausfallen, keine langen Nadeln, sondern meist kleine Drusen bilden, die bei schwacher Vergrösserung leicht übersehen werden. Das Wesentliche ist die intensiv gelbe Farbe in Gemeinschaft mit der kristallinischen Structur. Falls der Harn alkalisch reagirt, wird man ihn bei Anstellung der Osazonprobe mit wenigen Tropfen verdünnter Essigsäure versetzen. Die Gegenwart von Eiweiss beeinflusst die Reaction nicht. Falls man nicht bis zum anderen Morgen stehen lassen kann, ist es erforderlich, das Reagensglas in ein Becherglas mit kaltem Wasser möglichst vertikal zu stellen. Auch von anderer Seite wurde fast gleichzeitig diese Methode des Zuckernachweises warm empfohlen. H. Coriat[2]) spricht sich auf Grund vergleichender Versuche dahin aus, dass dieselbe eine äusserst empfindliche und absolut verlässige Reaction giebt. Eine vorhergehende Eiweissfällung ist nicht nöthig. Der krystallinische Niederschlag der verschiedenen Zuckerarten ist für jede Form ein verschiedener und leicht differenzirbarer. Die normalen Harnbestandtheile sowohl, wie diejenigen, welche bei Anwendung des Nylander'schen oder Fehling'schen Reagens einen zweifelhaften Niederschlag ergeben, haben auf die genannte Probe keinerlei Einfluss.

Nitro-Propiol-Tabletten, die zum *Nachweise von Zucker* statt Fehling'scher Lösung verwendet werden, bringt die Firma Hub.

1) Pharm. Ztg. 1900, No. 30.
2) Münch. Med. Wochenschr. 1900, No. 14.

Andr. Teusch in Köln-Ehrenfeld in den Handel. Eine Nitro-Propiol-Tablette in ca. 10 cc Wasser gelöst und mit 10 Tropfen eines diabetischen Harns mindestens 3 bis 5 Minuten lang mässig gekocht, giebt eine indigoblaue Färbung. Lässt man die Probe einige Zeit stehen, so setzt sich am Boden des Reagensglases ein Niederschlag von Indigo ab. Die Reaction beruht darauf, dass ortho-Nitrophenylpropiolsäure durch Erwärmen mit Traubenzucker bei Gegenwart von Soda in Indigo übergeht: $2C_6H_4(NO_2)C{=}C{-}COOH+4H - C_{16}H_{10}N_2O_2+2CO_2 = 2H_2O$. Ein wesentlicher Vortheil gegenüber der Fehling'schen Probe ist der, dass die Reaction nicht beeinflusst wird durch Harnsäure, Kreatinin, Glykuronsäure, Gallenfarbstoffe, ebenso wenig wenn dem Körper arzneiliche Stoffe, als: Rhabarber, Senna, Terpentin, Jod, Salicyl einverleibt werden. Was die Empfindlichkeit der Probe anbelangt, so übertrifft sie die Fehling'sche bei weitem und kommt der Nylander'schen Wismuthprobe gleich, welche mit Sicherheit noch 0,05 Traubenzucker nachweist[1]).

Ueber das Vorkommen von Traubenzucker im Harn der Nicht-Diabetiker berichtete Lohnstein[2]). Als einzig sicheres Merkmal für Harnzucker kann nur die Vergährung mit Hefe in Betracht kommen, da kein anderer normaler Harnbestandtheil diese Eigenschaft besitzt. Als Maassstab kann entweder die Alkohol- oder Kohlensäurebestimmung dienen. Erstere müsste aräometrisch geschehen, was aber complicirte Apparate beansprucht. Zur volumetrischen Bestimmung der Kohlensäure benutzt Verfasser ein Gährungssaccharometer, bei dem der vergährende Harn in einer geschlossenen Kugel sich befindet, während die entwickelte Kohlensäure das absperrende Quecksilber in einem damit verbundenen offenen Schenkel in die Höhe hebt. Es wird jedesmal ein Controlversuch mit Salzlösung oder Traubenzuckerlösung bekannten Gehaltes oder durch Hefe entzuckertem Harne mit der gleichen Hefemenge angesetzt. Bei der Berechnung muss die gelöst bleibende Kohlensäure, der von der Flüssigkeit entwickelte Dampf, sowie der Druck der gehobenen Quecksilbersäule berücksichtigt werden. Auch muss die Untersuchung in möglichst kurzer Zeit beendet werden, da bei längerem Stehen, wahrscheinlich in Folge von Absorption des Sauerstoffes durch Bacterien, das Gasvolum kleiner wird. In nichtdiabetischen Harnen fand Verfasser 0,020 bis 0,06 %, im Durchschnitt 0,02 % Zucker, wobei das weibliche Geschlecht höhere Werthe aufwies. In einigen Fällen, vielleicht in Folge starken Biergenusses, zeigten sich rasch vorübergehende Steigerungen.

Im *Pentose-haltigen Harn* ist die Pentose nach Bial dadurch charakteristisch, dass sie zwar die Trommer'sche Reductionsprobe nicht aber die Gährungs-und Polarisationsprobe ergiebt. Es unterscheidet sich die Trommer'sche Probe bei der Pentosurie ferner

1) Ztschr. d. Allg. Oest. Apoth.-V. 1900.
2) Chem. Ztg. 1900 Rep. 140.

von der bei Glykosurie dadurch, dass die Reduction bei ersterer erst nach dem Kochen und dann ganz plötzlich eintritt. Es ist bei oberflächlicher Untersuchung Verwechslung von Pentosurie mit Glykosurie (Diabetes) immerhin möglich[1]).

Zum Nachweis der Pentosen ($C_5H_{10}O_5$) im Harn empfiehlt F. Blumenthal[2]) die Tollens'sche Probe in folgender Weise auszuführen: 5 cc Harn werden im Reagensglase mit einer Messerspitze Orcin und 5 cc conc. Salzsäure (1,19) versetzt und zum Sieden erhitzt bis zur deutlichen Blaugrünfärbung, die Probe wird nun mit einigen Cubikcentimetern Amylalkohol ausgeschüttelt. Der Amylalkohol nimmt den grünen oder violettblauen Farbstoff auf, welcher im Spectrum einen Streifen im Roth am Gelb giebt, manchmal sieht man auch im Roth einen zweiten, etwas schwächeren Streifen. Mitunter ist auch im Grünen ein schwacher Streifen zu sehen. Da normaler Harn, ebenso Traubenzuckerharn, sowie der, welcher gepaarte Glykuronsäure enthält, wenigstens nach kurzem Sieden die Orcinprobe nicht giebt, so ist der positive Ausfall der Orcinprobe im Harn als beweisend für Pentose anzusehen. Die Brauchbarkeit der Orcinprobe hat E. Salkowski unabhängig von von F. Blumenthal's Angaben bestätigt. Die Orcinprobe ist ferner vorzüglich geeignet zum Nachweis der Pentosegruppe in den Nucleoproteïden. — Folgende Reactionen sind als charakteristisch für Pentose im thierischen Harn bisher angegeben worden: Trommer'sche Probe (nach einigem Kochen) positiv (E. Salkowski). — Nylander'sche Probe: braunschwarz oder schwarz. — Moor'sche Probe: Gelbfärbung, Caramelgeruch. — Phenylhydrazinprobe: Osazon, Schmelzpunkt 157 bis 160° (Salkowski). — Phloroglucinsalzsäure: Osazon, kirschroth, beim Stehen schwarz. (Amylalkohol: Streifen zwischen D und E [Salkowski]). — Orcinsalzsäure: grünblau oder violettblau. (Amylalkohol: Streifen zwischen C und D). — Gährung: negativ (Salkowski). — Polarisation: negativ (Salkowski).

Das Vorkommen von Pentosen im Harn und die bekanntesten Methoden zum sicheren Nachweis dieser anscheinend nur selten in Harnen anzutreffenden Verbindungen unterzog E. Kraft[3]) einer kritischen Besprechung.

Nachweis der Gallenpigmente durch das verbesserte Gmelinsche Reagens. Mittelst des Gmelin'schen Reagens werden meist die Gallenfarbstoffe nachgewiesen, besonders seit dasselbe durch Jolles noch verbessert worden ist. Der Nachweis ist immerhin noch zweifelhaft, sobald der Harn stark durch Blut, Urobilin oder andere Farbstoffe gefärbt ist oder Eiweiss enthält. Auch wird die Reaction durch eine zu grosse Menge Harnstoff beeinflusst, da die zugefügte rauchende Salpetersäure unter Entwicklung von Gasen auf den Harnstoff einwirkt, wodurch die verschiedenen Farbzonen

1) Münch. Med. Wochenschr. 1900, 241.
2) Ztschr. f. Klin. Med. 1899, 415. 3) Pharm. Ztg. 1900, 65.

gestört werden. Deshalb hat Triollet[1]) das Reagens in folgender Weise abgeändert: 50 cc Harn werden mit 40 bis 50 g schwefelsaurem Ammonium zusammengebracht. Hierbei werden die Pigmente vollkommen niedergeschlagen. Man filtritrt nun durch Watte, welche die Farbstoffe zurückbehält, behandelt dieselbe mit heissem Chloroform, welches Bilirubin und Bilifuscin löst und dampft die Chloroformlösung ein. Sodann wird die Watte mit heissem Alkohol behandelt, derselbe löst Biliverdin und Biliprasin. Die alkoholische Lösung wird ebenfalls eingedampft und es werden nun die beiden Rückstände mit kochendem Wasser aufgenommen. Die erhaltene Lösung ist nur schwach gefärbt und enthält ausser den Pigmenten weder Blut, Eiweiss, Eiter noch Harnstoff. Man überschichtet nun die Lösung vorsichtig mit rauchender Salpetersäure. Es entstehen Anfangs 2 Zonen, eine lebhaft rothe und eine gelbe. Nach 10 Minuten bildet sich zwischen beiden Zonen ein grüner Ring, nach 15 Minuten zwischen der rothen und grünen Zone eine schöne blaue Färbung und nach 2 Stunden hinterbleibt nur eine blaue Zone zwischen 2 gelben Zonen. Nach 5 Stunden beobachtet man nur noch eine gelbe Färbung.

Zum Nachweis der Gallenfarbstoffe im Harn eignet sich folgendes Reagens nach Olaf Hammersten[2]). Ein Gemisch von 19 cc einer 25%igen Salzsäure und 1 cc einer 25%igen Salpetersäure lässt man einige Zeit bei Zimmertemperatur stehen, bis es etwas gelblich geworden ist. 1 cc hiervon wird vor dem Gebrauch mit 5 cc Alkohol von 95 bis 97 Vol. % verdünnt. Sind in dem Harn nur unbedeutende Mengen anderer Farbstoffe, also fast nur Gallenfarbstoff vorhanden, so setzt man zu einigen Cubikcentimetern Harn einige Tropfen des Reagens hinzu; es tritt fast unmittelbar die charakteristische grüne Farbe auf. Ist dagegen im Harn nur wenig Gallenfarbstoff neben grösseren Mengen anderer Farbstoffe vorhanden, so fällt man mit Calciumchloridlösung und untersucht den Niederschlag. Man centrifugirt zweckmässig, um die Flüssigkeit von demselben abgiessen zu können. Der Bodensatz wird dann mit 1 bis 2 cc des Reagens übergossen. Bei Anwesenheit von Gallenfarbstoff ist die Flüssigkeit grün gefärbt. 1 Th. Bilirubin auf 500000 Th. Harn ist auf diese Weise nachweisbar; sind noch geringere Mengen vorhanden im Verhältniss bis 1 : 1000000, so empfiehlt es sich, ein Säuregemisch von 1 Th. Salpetersäure auf 99 Th. Salzsäure anzuwenden. Blutfarbstoff stört die Reaction nicht.

Nachweis von Gallenfarbstoff im Harn von Herzkranken. Die bei schweren Herzerkrankungen häufig beobachtete gelbliche Verfärbung der Haut ist nach Ott[3]) durch Ablagerung von Bilirubin in den Geweben bedingt. Vermittelst der verbesserten Methode

1) Rép. d. Pharm. 1900, 392.
2) Deutsche Medicinal-Zeitung 1900, 15.
3) Münch. med. Wochenschr. 1900.

von Salkowski kann die Ausscheidung von Bilirubin im Harn nachgewiesen werden. Der Harn wird mit einigen Tropfen Natriumcarbonatlösung alkalisch gemacht und tropfenweise mit Chlorcalciumlösung versetzt, bis die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit keine Verfärbung mehr zeigt. Der gelatinöse Niederschlag wird abfiltrirt, gut ausgewaschen, in ein Reagensglas gebracht, mit Alkohol übergossen und durch Salzsäurezusatz in Lösung gebracht. Beim Kochen trübt sich die Lösung bei Anwesenheit von Gallenfarbstoff grün bis blau, bei Abwesenheit bleibt sie ungefärbt. Auf Salpetersäurezusatz wird die grüne Lösung blau, dann roth und violett. Enthält der Harn sehr viel Eiweiss, Blutfarbstoff, oder hat der Kranke bestimmte Medicamente, wie Salol, eingenommen, so gelingt der Nachweis des Bilirubins nicht.

Ueber den Nachweis von Gallenfarbstoff in den Faeces; von Rud. Schorlemmer[1]). Während zum Nachweise von Gallenfarbstoff im Urin die Gmelinsche Probe bekanntlich ausgezeichnete Ergebnisse liefert, erweist sie sich bei der Kotuntersuchung als unzureichend, da sie manchmal einen grünen Farbenton auch dort giebt, wo thatsächlich kein Bilirubin vorhanden ist. Demgegenüber bietet die A. Schmidt'sche Sublimatprobe eine Reihe von Vortheilen. Dieselbe wird in der Weise ausgeführt, dass man von den möglichst frischen Faeces einen 2—3 cc grossen Brocken mit concentrirter, wässeriger Sublimatlösung in einer Glasschaale verreibt und das Gemisch, nachdem man es in einem zugedeckten Glasschälchen 24 Stunden stehen liess, makroskopisch und mikroskopisch auf das Vorhandensein grüner Theilchen untersucht. Ihr Vorzug besteht zunächst darin, dass sie absolut zuverlässig ist, denn auch nach tagelanger Einwirkung des Sublimats geht die Oxydation des Bilirubins nie über die Stufe des Biliverdins hinaus. Täuschungen sind nur durch chlorophyllhaltige Pflanzenbestandtheile möglich, die ja leicht zu erkennen sind. Sodann ist die Probe sehr scharf, sie zeigt die bilirubinhaltigen Theile in der Contrastfarbe der Grundsubstanz, indem gleichzeitig alle hydrobilirubinhaltigen Bestandtheile der Faeces roth gefärbt werden. Dieser gleichzeitige Nachweis des Hydrobilirubins, der nach Schmidt auf der Bildung des Quecksilberchloridsalzes des Hydrobilirubins beruht, ist ein weiterer Vortheil der Probe. — In wirklich normalen Faeces fehlen, wie Verf. fand, regelmässig bilirubinhaltige Bestandtheile.

Nach Oefele[2]) lässt sich die Zeit von 24 Stunden, welche bei dieser Reaction erforderlich ist, auf 1 Stunde abkürzen, wenn man sehr concentrirte Sublimatlösungen anwendet, welche mit Hilfe von Kochsalz hergestellt werden können. Durch Zusatz von 4% Kochsalz lässt sich eine 12%ige Sublimatlösung erzielen.

Ueber den Nachweis von Urobilin im Harn; von Th. Ro-

1) Münch. med. Wochenschr. 1900, S. 458.
2) Pharm. Centralh. 1900, S. 798.

man und G. Delluc[1]). Von den Methoden, welche zum Nachweis des Urobilins im Harn dienen, ist die gebräuchlichste diejenige, welche auf der Einwirkung von Chlorzink auf die alkoholische Urobilinlösung ohne Zusatz von Wasser oder Ammoniak beruht. Die Verfasser haben die Beobachtung gemacht, dass direct eine grün fluorescirende Mischung entsteht, wenn man eine alkoholische Zinksalzlösung mit einer Lösung von Urobilin in Chloroform zusammenbringt. Man kann daher die umständliche Verdampfung des Chloroforms umgehen, indem man auf folgende Weise verfährt: Man bringt in ein geeignetes Gefäss — am besten einen Scheidetrichter — 100 cc Harn, fügt 8 bis 10 Tropfen Salzsäure und 20 cc Chloroform hinzu, schwenkt um und lässt einige Augenblicke stehen. Man lässt dann ungefähr 2 cc der Chloroformlösung ablaufen und überschichtet dieselben mit 2 Volumen einer Lösung von Zinc. acetic. crystall. 1,0 in 1000 cc Spiritus. Beim Beobachten der Flüssigkeit gegen einen dunklen Untergrund bemerkt man an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten eine grüne Zone. Beim Umschütteln theilt sich die grüne Fluorescenz der ganzen Flüssigkeit mit; bei durchfallendem Licht ist sie rosenroth. Ist die Chloroformlösung nicht klar, so muss dieselbe vor dem Ueberschichten mit Zinksalzlösung filtrirt werden. Es kommt vor, dass im Handel befindliche Alkohole mit Urobilin ohne Zusatz von Zinksalz eine grüne Fluorescenz zeigen. Es ist dies, wie die Verfasser nachgewiesen haben, auf kleine Mengen Zink, welche aus den bei der Gewinnung des Alkohols verwendeten Apparaten stammen, zurückzuführen.

Ueber die Diazoreaction. Dass die Diazoreaction im Harn für viele Krankheiten grosse diagnostische und prognostische Bedeutung hat, ist eine bekannte Thatsache; Michaelis[2]) wies darauf hin, dass dieselbe zur Diagnose der Tuberkulose ebenfalls von ganz hervorragendem Werthe ist. Er macht auf einige Fehlerquellen, denen man beim Anstellen derselben ausgesetzt ist, aufmerksam. Als Reagens benutzt er das von Ehrlich zuerst empfohlene Reagens A: Acidum sulfanilicum 2,5, Acidum hydrochloricum 25,0, Aqua destillata 500,0. — Reagens B: Natrium nitrosum 0,5, Aqua destillata 100,0. Von Reagens A werden 49 cc, von Reagens B 1 cc genommen und gemischt. Dann wird zu ca. 5 bis 10 cc Harn die gleiche Menge Reagens A und B gemischt und schliesslich zu dem Gemenge ein Zehntel der Gesammtflüssigkeitssäule Ammoniak hinzugegossen. Wo die Reaction vorhanden ist, entsteht eine Rosa- bis Dunkelrothfärbung des Schüttelschaumes und des Harns; eine gelbe bis kaffeebraune Farbveränderung ist nicht als Diacoreaction aufzufassen. Ist man im Zweifel, ob die Reaction positiv ausgefallen ist, so lässt man den Harn stehen, es bildet sich in positiven Fällen nach 24 Stunden ein dunkelgrüner Niederschlag. Zur Anstellung der Reaction ist frische Bereitung des

1) Journ. de Pharm. et. Chim. XII No. 249.
2) Berl. klin. Wochenschr. 1900, 274—276.

Reagens in den genau vorgeschriebenen Mengenverhältnissen nothwendig. Das Ammoniak muss in einem Schuss zugesetzt werden, nicht tropfenweise. Zur raschen Ausführung der Reaction hat Ranke ein kleines Reagensgläschen mit Graduirung construirt, welches bei Altmann zu Berlin, Luisenstrasse, käuflich ist. Mittelst Pipette wird die Natriumnitritlösung, bis zur Marke S die Sulfanilsäure hinzugesetzt, beides durchgeschüttelt, bis zur Marke U Harn aufgefüllt, das ganze wieder durchgeschüttelt und dann bis zur Marke A Ammoniak hinzugesetzt. Verschiedene Arzneimittel können zu geringen Fehlerquellen des entstandenen Farbentones bei der Reaction im Harn Veranlassung geben, so Chrysarobin und Naphthalin, wenn dieselben von den Kranken eingenommen wurden. Tanninpräparate, wie Gallussäuren, Gerbsäuren, Tannigen, Tannalbin u. s. w. innerlich dargereicht verhindern die Reaction. Auch Jod in grösseren Dosen vermag dieselbe zu vermindern, ausnahmsweise auch aufzuheben.

Die klinische Bedeutung der Diazoreaction; von J. Hönig[1]). Ueber die klinische Bedeutung der Diazoreaction hat Verf. umfangreiche Untersuchungen angestellt, deren Ergebnisse er in folgenden Sätzen zusammenfasst. 1. In einzelnen Fällen kommt die Reaction ohne jede Regelmässigkeit bei vielen Krankheiten vor, constant aber nur bei Typhus und Morbillen. Oft finden wir sie auch bei der Tuberkulose; aber hier besitzt sie kein unbedingt letales Prognosticon, wie dies ihr neuerdings zugeschrieben wurde. 2. Beim Abdominaltyphus erkannten wir in ihr ein vom Fieber ganz unabhängiges und wahrscheinlich ein mit dem in dem Darmtracte sich abspielenden Processe zusammenhängendes Symptom, welches aller Wahrscheinlichkeit nach dadurch entsteht, dass die Toxine der Typhusbacterien durch die infiltrirte und ulceröse Darmschleimhaut resorbirt und im Kreislaufe so verändert werden, dass sie, im Harne ausgeschieden, die bekannte Reaction geben. 3. Aus der quantitativen Diazoreaction ist ersichtlich, dass die Reaction in directem Verhältniss zur Schwere der Krankheit steht. 4. Ihr Ausbleiben bietet beim Typhus Anhaltspunkte für eine nahe Besserung. Wenn sie nach gänzlichem Verschwinden nochmals auftritt, so ist dieses pathognomisch für das Auftreten eines Rezidivs. 5. Die durch Arzneimittel verursachte Pseudoreaction unterscheidet sich von der eigentlichen Diazoreaction theils durch ihre geringere Intensität, theils durch das Fehlen des grünen Niederschlages.

Die Ehrlich'sche Diazoreaction; von Wesenberg[2])

Für die *Diazoreaction des Harns* empfiehlt A. Brunne[3]) das Reagens von Freidenwald und Ehrlich, welches aus zwei Lösungen besteht, von denen die eine aus 0,50 g p-Amidoacetophenon, 50 g Salzsäure und 1000 g Wasser, die zweite aus 0,50 g Natriumnitrit und 100 g Wasser sich zusammensetzt. Zur Prüfung des Harns

1) Klin. ther. Wochenschr. 1900, 972. 2) Apoth. Ztg. 1900, 326.
3) Gazz. di Farm. di Triest 1900 225; s. a. Chem. Ztg. 1900, Rep. 304.

versetzt man 100 g der das p-Amidoacetophenon enthaltenden Lösung mit 2 g der anderen Lösung und mischt 10 g des so bereiteten Reagens im Probirrohr mit 10 g Harn und mit 1/8 des Volums der Mischung an Ammoniak. Bei einigen Fieberkrankheiten, besonders bei Abdominal- und Petechialtyphus, tritt schon am dritten oder vierten Tage der Krankheit eine rubinrothe Färbung der Flüssigkeit und des Schaumes ein.

J. H. Guillemin[1]) giebt zur Ausführung der *Ehrlichschen Diazoreaction* folgende Vorschrift: Man vermischt 2,5 cc Harn mit 2,5 cc Sulfanilsäurereagens (1000 cc gesättigte Sulfanilsäurelösung und 50 cc Salzsäure), setzt 2 Tropfen Natriumnitritlösung (1:100) hinzu, schüttelt um und macht die Mischung mit 7 bis 10 Tropfen Ammoniak alkalisch.

Als geeignetes Reagens für die *Ehrlich'sche Diazoreaction* schlägt Antonio Lamanna[2]) eine Mischung aus gleichen Theilen der folgenden Lösungen vor, welche man getrennt aufbewahrt und im Bedarfsfalle mischt. 1. Acid. sulfanilic. 0,5 g, Acid hydrochlor. pur. 5 cc, Acid. acetic. concentrat. 5 cc, Alcohol absolut. q. s. ad 100 cm. — 2. Natr. nitrosi. 0,5 g, Alkohol absolut. 50 cc. Zur Ausführung der Reaction bringt man 5 cc des zu untersuchenden Harns mit 1 cc Ammoniak in einem Reagensglase zusammen und fügt das Reagens tropfenweise hinzu. Es tritt im positiven Falle sofort eine rosenrothe Färbung auf, die bald in ein beständiges Purpurroth übergeht.

Ueber einige interessante Harne; von Kobert[3]). Verf. berichtete über Harne von 7 Kranken mit *Cystinurie,* die sämmtlich alkalisch reagirten. Er betont, dass die Acidität des Harns bei Cystinurie stets erheblich herabgesetzt ist, so dass die Reaction nur schwach sauer oder sogar alkalisch ist. Der Grund dieser Erscheinung liegt darin, dass im Cystin der eine Schwefelcomplex des Eiweissmoleküls steckt, welcher im Harn als Schwefelsäure erscheinen und dadurch dessen Acidität vermehren sollte, durch eine Oxydationshemmung aber nur zu neutral reagirenden Cystin abgebaut wird und daher den Säuregrad des Harns nicht vermehrt. Beim Kochen mit bleihaltiger Kalilauge giebt cystinhaltiger Harn Schwärzung durch Schwefelbleibildung. Verf. beschrieb ferner einen Fall von *Indikanurie.* Der Harn färbt sich bei Behandlung mit dem Obermayerschen Reagens, d. h. mit eisenchloridhaltiger Salzsäure sofort schwarzblau, welche Färbung beim Ausschütteln mit Chloroform in dieses mit tiefblauer Farbe übergeht. Beim Menschen stammt das normale Harnindikan aus dem bei der Eiweissfäulniss im Darme entstehenden Indol. Auch ausserhalb des Darmcanals kann Indolbildung stattfinden, wofern der Mensch an bacteriellen Krankheiten leidet. Eine dritte, den

---

1) Journ. de Pharm. et de Chim. 1900.
2) Bulletin. chimico-pharm. nach Bull. de la Soc. Royale de Pharm. de Bruxelles.
3) Sond.-Abdr. Korresp.-Bl. d. Allg. meckl. Aerzte-V. No. 212.

Praktiker wie den Theoretiker in gleichem Grade interessirende Stoffwechselstörung äussert sich durch *Diaceturie.* Dieselbe besteht im Auftreten von Acetessigsäure im Harn, neben der meistens noch andere Säuren, wie Oybuttersäure, ferner oft Aceton und Traubenzucker vorhanden sind. Zum Nachweis der Acetessigsäure hat sich besonders ein schon 1884 von H. Spielhoff benutztes und später von V. Arnold wieder empfohlenes Reagens bewährt, der Paradiazoacetophenon. Man bereitet es immer frisch aus einer vorräthig gehaltenen 1%igen Natriumnitritlösung, und einer ebensolchen Paraamidoacetophenonlösung, die mit 2,0 concentrirter Salzsäure versetzt ist. Beide Lösungen sind im Dunkeln aufzubewahren. Zum Gebrauch mischt man 2 cc der letzteren Lösung mit 1 cc der ersteren, setzt 3 cc Harn und 3 Tropfen Ammoniak hinzu und schüttelt. Falls sehr viel Acetessigsäure vorhanden ist, entsteht ein amorpher brauner Niederschlag; falls wenig oder gar keine Säure vorhanden ist, entsteht Braunfärbung ohne Niederschlag, die also gar nichts zu bedeuten hat. Auf jeden Fall nimmt man jetzt 1 cc der braunen Lösung, sie sei nun klar oder durch einen Niederschlag getrübt, und setzt mehrere cc starke Salzsäure zu. Tritt jetzt nur eine gelbe oder rothgelbe Färbung ein, so besagt dies nichts, während Purpurviolettfärbung beweisend ist für Anwesenheit von Acetessigsäure. Leider ist die prachtvolle Reaction am Abend bei Lampenlicht nicht so deutlich als am Tage. Ist man über den Ausfall im Zweifel, so wiederholt man die Reaction mit Harn, welcher mittelst Thierkohle entfärbt worden ist; sie fällt nämlich mit solchem Harn besonders elegant aus.

Ueber Aceton im Organismus. Nach den Untersuchungen von S. Cotton[1]) ist Aceton ein Normalproduct im menschlichen Organismus und findet sich in geringerer und grösserer Menge in allen Flüssigkeiten desselben. Der Harn enthält am meisten davon, doch kann bereits in den Gasen der Ausathmung Aceton nachgewiesen werden. Besonders befindet sich im Harn der Diabetiker Aceton, doch scheiden häufig auch Neugeborene acetonhaltigen Harn aus, ohne dass irgend eine Krankheit vorliegt. Während sich in nüchternem Zustande die Acetonbildung vermindert, vermehrt sich dieselbe nach den Mahlzeiten, ebenso vermindert sich das Aceton beim Stehen eines Normalharns, während sich dasselbe in einem diabetischen Harn auf Kosten des Zuckers vermehrt. Ausser dem Aceton befinden sich im Harn häufig noch andere Ketone.

Ueber den Nachweis von Blut und Eiter im Urin mittelst Guajaktinctur; von Kurt[2]). Die bekannte van Deensche Probe zum Nachweise von Blut im Urin beruht darauf, dass Blut Guajaktinctur bei Gegenwart von Terpentinöl bläut. An Stelle von Terpentinöl kann man nach E. Siefert auch Wasserstoffsuperoxyd

1) Les nouv. remèd. 1899. 367.
2) Münch. med. Wochenschr. 1900 S. 183.

nehmen. Verf. giebt bei Anstellung der Probe zu etwa 1 cc Guajaktinctur soviel von der gewöhnlichen 3 %igen Wasserstoffsuperoxydlösung, dass die Mischung noch klar bleibt und fügt dann die dreifache Menge Urin hinzu. Unter lebhaftem Schäumen tritt bei einigermaassen reichlicherem Gehalt an Blutroth schnell eine tiefblaue Färbung ein. Bei Gegenwart von Blutmengen unter 0,2 bis 0,3 % wird die Farbe nicht blau, wie bei Anwendung von Terpentinöl, sondern schmutzig grün. Im Gegensatz zum Blutroth haben eine Reihe von anorganischen Stoffen und gewisse organische Stoffe, unter anderem der Eiter, die Eigenschaft, Guajaktinctur blau zu färben ohne Zusatz eines Sauerstoffüberträgers, wie Terpentinöl und Wasserstoffsuperoxyd. Verf. hat sich bemüht, die Gründe, auf welchen diese Eigenschaft beruht, zu erforschen und fand, dass die Eigenschaft des Eiters, Guajaktinctur zu bläuen, höchstwahrscheinlich der Wirkung von Nukleoproteïden, die noch in sehr starker Verdünnung wirksam sind, zuzuschreiben ist. Die aus Leber, Milz und Thymus dargestellten Nukleoproteïde bläuten Guajak nicht. Aller Wahrscheinlichkeit nach kommt die Reaction im wesentlichen den Zellen der Leukocytengruppe zu (Knochenmark), so dass sie unter Umständen benutzt werden kann zur Erkennung dieser, gegenüber gewissen Organzellen und den Zellen des adenoïden Gewebes, den Lymphocyten. Da der Urin reducirende Substanzen enthalten kann, welche das Eintreten der Blaufärbung erschweren bezw. verhindern, empfiehlt es sich in manchen Fällen, zum Nachweis von Eiter im Urin eine Probe des letzteren (etwa 1 cc) abzufiltriren, das Filter mit Wasser zu waschen und mit einigen Tropfen Guajaktinctur zu betropfen. Das Filter wird dann blau gefärbt. Auch leukämisches Blut giebt die Guajakreaction ohne Sauerstoffüberträger. Giebt man einige Tropfen leukämisches Blut, in Wasser gelöst, durch ein Filter und betupft dieses dann mit Guajaktinctur, so tritt Blaufärbung ein.

Der Nachweis gepaarter Glykuronsäuren gelingt nach Mayer und Neuberg[1]) einwandfrei durch die Spaltung mit Säuren und Darstellung der p-Bromphenylhydrazinverbindung; das letztere ist allerdings nur bei erheblicherem Gehalte des Harns an Glykuronsäure möglich. Für den gewöhnlichen klinischen Nachweis genügt die Säurespaltung mit positivem Ausfall der Orcinprobe. Nach dieser Arbeit sind die gepaarten Glykuronsäuren ein normaler Harnbestandtheil, und zwar sind sie meist an Indoxyl, Phenol und Skatoxyl gebunden. Die Quantität der im normalen Harn vorhandenen Glykuronsäuren kann annähernd aus der Rechtsdrehung nach der Spaltung bestimmt werden, da die Paarlinge Phenol, Indoxyl, Skatoxyl keine optische Activität besitzen. Demnach berechnen die Verfasser in 100 cc 0,004 g Glykuronsäure, eine Zahl, die hinter dem wahren Gehalte sicher zurückbleibt.

Indican im Harn kann durch Einnehmen von Oxalsäure, sowie durch subcutane Injection von so geringen Mengen von neu-

1) Chem. Ztg. 1900, Rep. 160.

tralem oxalsauren Natron, dass dieselben nicht mehr giftig wirken können, entstehen, höchstwahrscheinlich durch eine Störung des Stoffwechsels. Zur Bildung des Indicans im Harn ist daher nicht allein Eiweissfäulniss im Darme nothwendig, sondern es kann dasselbe auch durch andere Ursachen gebildet werden [1]).

Indican im Urin gesunder Menschen weist man nach A. Gilbert und Emil Weil [2]) folgendermaassen nach: Man giebt in ein Reagensglas je 5 cc Salzsäure und Urin, fügt 1—2 Tropfen Eisenchlorid und 2 Tropfen Chloroform zu; nach dem Umschwenken ohne Erwärmen zeigt das Chloroform bei Gegenwart von Indican je nach der Menge eine hellere oder dunklere schöne blaue Färbung.

Zum sicheren *Nachweis von Indican im Harn* eignet sich nach A. Klett [3]) vorzüglich das Ammoniumpersulfat, da ein Ueberschuss desselben nicht, wie es bei dem bisher üblichen Gebrauch von Chlorkalk, Eisenchlorid und auch z. Th. von Wasserstoffsuperoxyd der Fall war, das Eintreten der blauen Farbenreaction verhindert. Man versetzt zur Prüfung auf Indican 10 cc Harn mit 5 cc 25 %iger Salzsäure und 1 cc Chloroform und fügt nach vorsichtigem Umschwenken einen Krystall Ammon. persulf. oder einige Tropfen einer concentrirten Lösung des Salzes hinzu, indem man wieder das Reagensglas langsam hin und her bewegt. Bei Anwesenheit von Indican tritt die Blaufärbung sicher ein. Da Ammoniumpersulfat überdies ein scharfes Reagens auf Eiweiss ist und mit Gallenfarbstoff eine grüne Zone giebt, so ist es durch seine dreifache Verwendung in der Harnanalyse recht brauchbar.

Bei der quantitativen Bestimmung des Harnindicans nach Wang-Obermayer setzen sich nach dem Verdunsten des Chloroforms röthlich-braune Farbstoffe auf dem Indigoblau ab, die nach den beiden Autoren als Verunreinigungen betrachtet und entfernt werden. Nach den Untersuchungen von J. Bouma [4]) sind es aber Modificationen des Indigos, die sich bei der Oxydation des Indoxyls neben einander bilden. Sie dürfen also nicht durch Waschen mit Alkohol-Aether entfernt werden. Beim Titriren mit Kaliumpermanganat muss dieses so lange zugesetzt werden, als noch eine Spur von rother Farbe vorhanden ist, da bis dahin noch Indigrothdisulfosäure in Lösung ist. Die Waschungsmethoden sind ungenau, da das Mengenverhältniss der Modificationen nicht constant ist. Aus Vergleichsversuchen ging die Richtigkeit dieser Auffassung hervor. Die Spectra der aus Harn erhaltenen Farbstoffe stimmten mit denen der aus Pflanzen dargestellten Farbstoffe völlig überein. Beide Indigobraunarten waren in verdünnter Natronlauge löslich.

Der Nachweis von Quecksilber im Harn geschieht nach

---

1) Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, 599.
2) Journ. de Pharm. et de Chim. XII, No. 4, 166.
3) Pharm. Ztg. 1900, 65. 4) Chem.-Ztg. 1899, Rep. 225.

Hoehnel[1]), indem man 1 Liter Harn auf $^1/_4$ eindampft, 3–4 g Cyankalium zusetzt, $^1/_2$ Stunde bei 60—70° C. digerirt und filtrirt. In das Filtrat hängt man 2—3 Streifen blankes Kupferblech und digerirt weitere 2 Stunden bei 60—70°. Bei Gegenwart von grösseren Quecksilbermengen, etwa 0,002 g ist das Kupferblech glänzend weiss, bei geringeren schwach blauweiss, aber mit glänzender Oberfläche. In zweifelhaften Fällen bringt man das Kupferblech in eine Glasröhre, die unten eine Kugel besitzt, zieht den oberen Theil zur Capillare aus und erhitzt die Kugel; dann sublimirt das Quecksilber und bildet vor der Capillare einen grauen Ring, der sich unter der Lupe in kleine Metallkugeln auflöst.

Zum Nachweis von Quecksilber im Harn versetzt man nach A. Jolles[2]) 100—150 cc Harn mit 5—10 cc concentrirter Salzsäure, erwärmt unter portionsweisem Zusatz von 1,5—2 g Kaliumchlorat solange, bis Chlorgeruch nicht mehr wahrnehmbar ist. Man füllt dann mit heissem destillirtem Wasser bis zum ursprünglichen Volumen auf, hängt mittelst Platindrahts ein vergoldetes Platinblech hinein und erwärmt nach Zusatz von 30 cc Zinnchlorürlösung $^1/_4$ Stunde mässig auf einem Drahtnetze. Man spült die Platte mit destillirtem Wasser gut ab, legt sie dann auf einem Uhrglase in warme verdünnte Salpetersäure, erwärmt einige Minuten, spritzt sie mit wenig dest. Wasser ab und verdunstet die salpetersaure Lösung auf dem Wasserbade auf 2—3 cc und führt sie dann in ein Reagensglas über. Man versetzt mit dem gleichen Volumen Zinnchlorürlösung oder mit ebensoviel frisch bereitetem Schwefelwasserstoffwasser. Bei Gegenwart von Quecksilber entsteht im ersteren Falle eine deutliche Trübung, im letzteren eine deutlich wahrnehmbare Braungelbfärbung. Die unterste Grenze liegt bei Verwendung von Zinnchlorürlösung bei 0,00016 g Hg in 100 cc Harn, bei Schwefelwasserstoffwasser bei 0,000066 g Hg in 100 cc Harn.

Zur quantitativen Bestimmung des Quecksilbers im Urin; von J. Werder[3]). Schuhmacher und Jung haben vor einiger Zeit[4]) eine Methode zur quantitativen Bestimmung des Quecksilbers im Harne und anderen physiologischen Ausscheidungsproducten veröffentlicht, die darauf basirte, dass event. vorhandene Quecksilberverbindungen nach völliger Zerstörung der organischen Substanzen mit Chlor in statu nascendi durch Zinnchlorür zu metallischem Quecksilber reducirt und dieses letztere während der Filtration durch Goldasbest und metallisches Gold in geeigneten Röhrchen in Goldamalgam übergeführt wird. Die Menge des vorhandenen Quecksilbers berechnen die Verff. aus dem Gewichtsverlust, den das so gewonnene Goldamalgam beim Glühen im trockenen Luftstrome erfährt. W. vermisste an der Methode den sicheren Nach-

1) Chem. Ztg. 1900, Rep. 56.
2) Monatshefte f. Chem. 1900, S. 352.
3) Ztschr. f. analyt. Chem. 1900, S. 358. 4) dies. Ber. 1899, 556.

weis, dass der Glühverlust des Filtriramalgamirröhrchens wirklich von ausgetriebenem Quecksilber und nicht etwa von anderen zufälligen, in der Glühhitze gleichfalls flüchtigen Substanzen herrührt. Die hiernach erforderliche Ergänzung der besprochenen Methode hat W. in der Weise bewerkstelligt, dass er das verjüngte Ende des Filtrirröhrchens durch einen Asbestpfropf mit einem zweiten Röhrchen verbindet, das nach einigen cm zu einer Kugel aufgeblasen ist, von der aus das zweite Ende zur Saugpumpe führt. Den Quecksilberspiegel treibt man durch Erhitzen in die Kugel, schneidet nach dem Erkalten das Röhrchen nicht weit von der Kugel ab und bringt in letztere einen kleinen Jodkrystall. Bei gelindem Erwärmen bilden sich dann an der Stelle, wo sich das ausgeschiedene Quecksilber befindet, je nach der Menge desselben mehr oder weniger deutlich die charakteristischen Anflüge von rothem Quecksilberjodid.

Zur quantitativen Bestimmung des Quecksilbers im Harn; von Julius Malkes [1]). Das Verfahren Stukawenkows zur quantitativen Bestimmung des Quecksilbers im Harne beruht auf der Thatsache, dass Quecksilber mit Eiweiss beim Kochen als Albuminat ausgeschieden wird, aus welchem das Quecksilber auf eine Kupferspirale in Amalgam übergeführt wird, welches mit Joddämpfen Quecksilberjodid liefert. Die Methode hat sich im chemisch-bakteriologischen Laboratorium zu Moskau gut bewährt und wird dort folgendermaassen ausgeführt. 500 cc Harn werden in einem Literkolben mit 5 cc Eiweiss aus Hühnerei versetzt, mit 15—20 Tropfen Essigsäure angesäuert, falls der Harn neutrale Reaction zeigt, tüchtig durchgeschüttelt und auf dem Wasserbade 15—20 Minuten gekocht, wobei sich ein reichlicher Niederschlag bildet. Der Kolbeninhalt wird in ein Becherglas gegeben, 20 Minuten stehen gelassen, der klare Harn abgegossen und der Niederschlag auf einem Filter gesammelt. Filter sammt Inhalt bringt man einige Minuten auf eine Thonplatte, bis sich der Niederschlag mit Leichtigkeit vom Filter abnehmen lässt, bringt ihn in einen schmalen Cylinder, übergiesst mit 50 cc concentrirter Salzsäure und taucht eine Kupferspirale hinein, so dass diese ganz von der concentrirten Salzsäure umgeben ist. Das Quecksilberalbuminat löst sich in dieser, wenn man das Ganze, mit einem Uhrglase bedeckt, etwa 14—16 Stunden sich selbst überlässt. Nach dieser Zeit hat sich das Quecksilber mit dem Kupfer zu einem Amalgam vereinigt. Die Salzsäure wird abgegossen, die Spirale mit Wasser gut abgespült, mit Alkohol und Aether gewaschen und zwischen Fliesspapier getrocknet. Alsdann bringt man dieselbe in ein Glasröhrchen von 5 mm Durchmesser, das etwa doppelt so lang als die Spirale ist und fügt ein Körnchen Jod hinzu. Das Röhrchen wird über dem Bunsenbrenner, soweit die Kupferspirale reicht, vorsichtig gelinde erwärmt. Im kalten Theile desselben setzt sich das Quecksilberjodid als rother Ring ab, wenn man das Röhrchen

---

1) Chem. Ztg. 1900, S. 816.

beim Erwärmen vorsichtig um seine Achse gedreht hat. Aus der Breite des Ringes beurtheilt man die Menge des Quecksilbers. Um hierfür einen Maassstab zu haben, bereitet man sich eine Skala, indem man eine bestimmte Menge Harn mit immer grösseren gewogenen Mengen Sublimat versetzt und den Quecksilbergehalt auf die oben angegebene Weise bestimmt. Man erhält so eine Reihe von Glasröhrchen mit fortschreitend breiteren Quecksilberjodidringen, die einer bekannten Menge Quecksilber entsprechen.

Ueber eine neue klinische Methode zur quantitativen Bestimmung des Quecksilbers im Harn; von Friedr. Eschbaum [1]). Der zu untersuchende Harn wird mit etwas Traubenzucker versetzt und 15 Minuten lang in einem Kolben gekocht. Während des Erhitzens setzt man in kleinen Antheilen (etwa 15 cc pro Liter) eine zur Ausfällung der Phosphate ausreichende Menge Natronlauge zu, lässt absetzen, giesst die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit ab und bringt den Rückstand in ein grösseres Reagensglas. Nachdem er sich wiederum gesetzt hat, trennt man ihn nochmals durch Abgiessen von der Flüssigkeit und giebt etwa 1/10 seines Volums officineller Salzsäure hinzu, mit der man vorher den grossen Kolben ausgespült hat. Alsdann giebt man in das Reagensglas ein Stück reines Kupferdrahtnetz (nicht zinkhaltiges), stellt das Glas so in ein siedendes Wasserbad, dass der Inhalt von siedendem Wasser umgeben ist und lässt etwa 20 Minuten kochen. Man verschliesst das Reagensglas und lässt es in dem etwa auf 45—60° C. warm zu haltenden Wasserbade 24 Stunden stehen. Nach dieser Zeit wird die Flüssigkeit abgegossen, das Kupfernetz erst mit Wasser, dann mit Wasser, dem etwas Natronlauge zugefügt ist, und schliesslich mit lauwarmem reinen Wasser abgewaschen, dann mit Alkohol und Aether abgespült und an der Luft getrocknet. Bisweilen ist das Kupfernetz durch organische Substanzen dunkelbraun bis schwarz gefärbt. In diesem Falle lässt man es mit Wasser und etwas Natronlauge so lange stehen, bis es rein gelb geworden ist. Das getrocknete Drahtnetz drückt man endlich mittelst eines Glasstabes in ein Reagensglas und erhitzt dasselbe stark über einem Bunsenbrenner. Das Quecksilber sublimirt und sammelt sich an den Wandungen des Reagensglases. Man bringt nach dem Erkalten in dieses ein etwa 2,5 cm langes, 0,7 cm breites und 1 mm dickes Silberplättchen und dreht das in wagerechter Lage gehaltene Reagensglas so, dass das Silberplättchen an den Wandungen des Glases, an denen das Quecksilber liegt, entlang gleitet. Das Quecksilber amalgamirt sich sofort mit dem Silber; nach 1, höchstens 2 Minuten langem Drehen bezw. Schütteln ist alles Quecksilber vom Silber aufgenommen. Die Gewichtszunahme des Silberplättchens giebt die Menge des vorhandenen Quecksilbers an.

Zur quantitativen Bestimmung von Quecksilber im Harn; von P. Farup [2]). Die Methode des Verf. ist eine Kombination des

1) Deutsch. med. Wochenschr. 1900, S. 52.
2) Arch. experim. Pathol. 1900, S. 272; durch Chem. Rep. 1900, S. 194.

Ludwigschen mit dem Goldasbest-Verfahren. Nach Zusatz von etwas concentrirter Salzsäure wird am aufsteigenden Kühler auf dem Wasserbade auf 70—80° erwärmt, mit Zinkstaub versetzt, 2 Minuten tüchtig geschüttelt, nach dem Erkalten und Absetzenlassen durch ein Saugfilter mit nicht zu dünner, fest angesaugter Seidenasbestschicht filtrirt, der Rückstand im Kolben und Filter mit Salzsäure und Kaliumchlorat in Lösung gebracht, diese nach dem Erkalten filtrirt, auf 60° erwärmt und mit Zinnchlorürlösung bis zum völligen Verschwinden der grünen Farbe versetzt. Nach Abkühlen auf etwa 40° filtrirt man durch das Filtriramalgamirröhrchen. Verfasser benutzt dazu die zur Zuckerbestimmung üblichen Reductionsröhrchen, in welche unten etwas Seidenasbest, dann eine 10 mm hohe Schicht Goldasbest gebracht wird. Die Gewichtszunahme des im Luftstrome getrockneten Röhrchens entspricht der Quecksilbermenge.

Phenacetinharn. Der nach dem Einnehmen von Phenacetin gelassene Harn enthält bekanntlich Phenetidin, welches direct als solches in der Aetherausschüttelung nachweisbar ist. Edlefsen[1]) macht folgende Angaben über den Nachweis von Phenetidin im Harn. Der Harn wird mit Salzsäure gekocht und nach den Erkalten mit einigen Tropfen 1 %iger Natriumnitritlösung versetzt. Die eine Hälfte dieses Gemisches wird mit wenigen Tropfen alkoholischer (5 %iger) α-Naphthollösung versetzt und darauf mit Natronlauge alkalisch gemacht: Es tritt Rothfärbung auf, welche auf Zusatz überschüssiger Salzsäure rothviolett wird. Die andere Hälfte des obigen Gemisches wird mit einigen Cubikcentimetern 3 %ig. Carbolwassers versetzt und darauf mit Natronlauge alkalisch gemacht: Es tritt Gelbfärbung auf, die beim Uebersättigen mit Salzsäure in Blassroth übergeht.

Nachweis von Phenolen im Harn; von J. Amann[2]). Die Gegenwart von Phenolen im Harn beruht meist auf einer Autointoxication infolge von Störungen im Verdauungstractus. Die gebräuchlichen Methoden zum Nachweis dieser Körper sind ziemlich umständlich. Der Verf. wendet folgende vereinfachte Methoden an. Er theilt die Phenole in drei Gruppen ein: Oxysäuren, eigentliche Phenole und Indican. Alle drei Arten geben eine gemeinsame Reaction: Erwärmt man 100 cc Harn mit 5 cc concentrirter Salzsäure auf 70° C. und fügt nach dem Erkalten 50 cc gesättigtes Bromwasser hinzu, so entsteht ein Niederschlag. Normaler Harn trübt sich bei gleicher Behandlung erst nach längerer Zeit. Zum Nachweis der Oxysäuren, z. B. der p-Oxyphenylessigsäure und deren höheren Homologen, versetzt man 50 cc Harn in der Kälte mit einigen Tropfen Millons Reagens. Die Gegenwart solcher Säuren giebt sich durch die Bildung eines rosen- oder ziegelrothen Niederschlages zu erkennen, der sich in Salpetersäure wieder löst. Aehnliche Reactionen werden auch durch andere im

---

1) Münch. Med. Wochenschr. 1900, 127.
2) Rev. méd. de la Suisse romande 1900.

Harn vorhandene Körper hervorgerufen, aber erst beim Erwärmen der Mischung. Eiweisshaltige Harne müssen vor Ausführung der Reaction vom Eiweiss befreit werden. Von den eigentlichen Phenolen treten im Harn auf: p-Kresol und Spuren von o- und m-Kresol; die normale Menge im Harn beträgt nicht mehr als 10—15 mg im Liter. Zu ihrer Bestimmung destillirt man von 50 cc Harn nach Zusatz von 5 cc concentrirter Schwefelsäure und einigen Stückchen Bimsstein — um das Stossen der siedenden Flüssigkeit zu vermeiden — 30 cc ab, fügt 3 cc einer gesättigten Natriumcarbonatlösung und ebensoviel einer frisch bereiteten 2 %igen Lösung von Diazobenzolsulfosäure hinzu: die Gegenwart von Phenolen wird durch gelblich rothe Färbung der Mischung angezeigt. Durch colometrische Vergleiche mit einer Kresollösung von bekanntem Gehalt lässt sich die im Harn vorhandene Phenolmenge abschätzen. Zum Nachweis von Indican verfährt der Verf. nach einer bekannten Methode: Man mischt 20 cc mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure und 5 cc einer 10 %igen Natriumpersulfatlösung, setzt 5 cc Chloroform hinzu und schwenkt das Gefäss langsam um, ohne jedoch kräftig zu schütteln: das Chloroform färbt sich bei Gegenwart von Indican mehr oder weniger blau. Durch Vergleiche mit einer Indigolösung von bekanntem Gehalt wird der Indicangehalt des Harns colorimetrisch bestimmt.

Volumetrische Methode zur quantitativen Bestimmung der Purinbasen im Harne; von Adolf Jolles[1]). Wie Jolles nachgewiesen hat, liefert von den in Betracht kommenden Purinbasen Xanthin den gesammten Stickstoff, während Adenin und Guanin $^4/_5$ und Hypoxanthin $^3/_4$ des Stickstoffs nach der Oxydation im Azotometer entwickeln. Von den methylirten Xanthinen ergiebt bei diesem Verfahren Heteroxanthin $^3/_4$ des Stickstoffs, die Dimethylxanthine $^1/_2$ des Stickstoffs. Das Coffeïn kommt hier nicht in Betracht, da es beim Durchgang durch den Organismus in Dimethyl- resp. in Monomethylxanthine umgewandelt wird. Demzufolge ist von den Purinbasen der bei weitem grösste Theil des Stickstoffs volumetrisch bestimmbar und für physiologische und pathologische Zwecke ist es hinreichend genau, wenn man die Menge der in verschiedenen Harnen auftretenden Purinbasen proportional zur volumetrisch gefundenen Stickstoffmenge annimmt. Falls man auf absolute numerische Genauigkeit der Bestimmung des Stickstoffs der Purinbasen reflectirt, so findet man den Bruchtheil, welcher der volumetrischen Bestimmung entgangen ist, derart, dass man nach der Behandlung mit Bromlauge den Rückstand mit Salzsäure ansäuert, die Lösung bis zum Verschwinden des Broms kocht, abkühlen lässt und hierauf salzsäurehaltige Phosphorwolframsäure hinzufügt. Nach mehrstündigem Stehen wird filtrirt. Die Kjeldahl'sche Bestimmung des Niederschlags ergiebt den Rest des Stickstoffs. Für Harnuntersuchungen, wo in der

1) Naturforscherversamml. Aachen 1900; d. Pharm. Centralb. 1900, S. 601.

Regel nur 100 cc Harn in Verwendung kommen, ist der Stickstoff im Phosphorwolframsäure-Niederschlag äusserst minimal, so dass sich seine Bestimmung — soweit die Untersuchungen des Vortragenden ergeben haben — als vollkommen überflüssig erwiesen hat.

Pyramidonharn. Einen rothen Farbstoff im Harn nach dem Einnehmen von Pyramidon (Dimethylamidoantipyrin) konnte Gregor[1]) stets nach einigen Stunden nachweisen. Verfasser isolirte denselben durch Ausschütteln mit Essigäther. Der Farbstoff ist durch Bleiessig nicht fällbar, gut haltbar, wird aber durch Mineralsäuren leicht zerstört. Spectroskopisch weist derselbe wie der durch Pyramidon roth gefärbte Harn keine Absorptionsstreifen auf. In Essigäther ist er mit tief rubinrother Färbung löslich. Nach vollständigem Abdestilliren und nochmaligem Lösen in Essigäther erhält man einen schwerer und einen leichter löslichen Antheil, wovon letzterer durch Ligroïn fällbar ist. Im Pyramidonharn ist der Farbstoff nach Ausfällen des Harnfarbstoffs kirschroth. Zum Nachweis des Pyramidons im Harn versetzt man denselben mit gleichen Theilen einer Eisenchloridlösung (etwa 2 %), es entsteht eine dunkle Tokayerfarbe mit einem Stich ins Amethystfarbene. Mit alkoholischer Jodlösung überschichtet, entsteht im Harn ein violetter Ring, der nach einigem Stehen ins Rothbraune übergeht.

Eine neue Farbenreaction des Tyrosins. Ein von Denigès[2]) angegebenes Verfahren zum Nachweis von Tyrosin gründet sich auf die Eigenschaft dieses Körpers, mit Acetaldehyd in Gegenwart von Schwefelsäure ein schön roth gefärbtes Kondensationsproduct zu liefern, das ein breites Absorptionsband im Grün und Gelb des Spectrums zeigt. Der Aldehyd wird in alkoholischer Lösung (5 cc Acetaldehyd, 10 cc Weingeist von wenigstens 90 %) angewandt. Zum Nachweise von Tyrosin bringt man 2 cc reiner Schwefelsäure und 3—5 Tropfen der Aldehydlösung in einem Reagensglase zusammen in der Weise, dass man die Aldehydlösung tropfenweise aus einer Pipette und unter kräftigem Umschütteln zufliessen lässt, fügt dann einige Partikelchen Tyrosin oder 1—2 Tropfen einer Lösung dieses Körpers hinzu und schüttelt kräftig um: je nach der Menge des vorhandenen Tyrosins nimmt die Mischung sogleich eine mehr oder wenig intensive, johannisbeerrothe Farbe an. Die Reaction tritt noch ein, wenn man 1 cg Tyrosin in der Wärme in 1 Tropfen Natronlauge und 5 cc Wasser löst und davon $^1/_{20}$ cc = $^1/_{10}$ mg Tyrosin mit dem Reagens versetzt; die Rothfärbung ist noch sehr deutlich erkennbar bei Anwendung von $^1/_{50}$ mg Tyrosin und noch wahrnehmbar, wenn $^1/_{100}$ mg dieses Körpers zur Anwendung kommt. Man kann daher auf diese Weise das Tyrosin in einer Verdünnung von 1 : 10000 ohne Schwierigkeit nachweisen. Durch Vergleiche mit einer Tyrosin-

1) Therap. Monatsh. 1900, 298—301.
2) Bull. de la Soc. de Pharm. de Bordeaux 1900.

lösung von bestimmtem Gehalt kann man diesen Körper rasch quantitativ bestimmen. Will man Harn auf die Gegenwart von Tyrosin prüfen, so dampft man 1 cc des Harns bis auf einen geringen Rückstand ein und verfährt dann wie oben angegeben.

Ueber die chemische Untersuchung des Magensaftes nach Robin, Les maladies de l'estomac. Paris 1900. Bei der chemischen Untersuchung des Magensaftes handelt es sich um die Beantwortung folgender Fragen: 1. Enthält der Magensaft freie Salzsäure? Ist diese Säure in normaler oder in zu reichlicher Menge vorhanden? — 2. Welche Säure wirkt bei einem Mangel an Salzsäure mehr oder weniger stark auf Lackmuspapier ein? Ist es Milchsäure, Buttersäure oder Essigsäure? — 3. Wie verdaut der Magensaft die Eiweissstoffe? Wie verhält er sich gegenüber den Kohlehydraten? – 4. Enthält er die normalen Fermente, Pepsin und Lab? Zur Beantwortung dieser Fragen dienen folgende leicht ausführbaren Reactionen. — *Prüfung auf freie Salzsäure.* Der Nachweis derselben gründet sich auf die Veränderungen gewisser Farbstoffe durch Mineralsäuren. Methylviolett wird durch freie Salzsäure gebläut. Milchsäure wirkt nur in concentrirter Form auf diesen Farbstoff ein. Der durch Salzsäure hervorgerufene Farbenumschlag kann unter Umständen durch die gräuliche Färbung des Speisebreies verdeckt werden. Die Reaction muss mit sehr verdünnter Methylviolettlösung ausgeführt werden in der Weise, dass man die durch den Magensaft hervorgerufene Färbung mit derjenigen einer gleichen Methylviolettlösung ohne Magensaft vergleicht. — Kongoroth: Taucht man in den filtrirten Magensaft einen Streifen Kongopapier, so wird dieser durch Salzsäure gebläut, von organischen Säuren wird er lila und nimmt einen schwärzlichen Farbenton an, wenn die organischen Säuren ziemlich concentrirt sind. Kongoroth, in Lösung oder auf Papier angewandt, ist ein sehr empfindliches und bequemes Reagens, welches durch gebundene Salzsäure in keiner Weise verändert wird. — Das Reagens von Günzburg besteht aus Phloroglucin 2,0, Vanillin 1,0, Absolut. Alkohol 30,0. Frisch bereitet ist es farblos, bei längerem Aufbewahren wird es gelb und verliert an Empfindlichkeit. Man bringt in eine kleine Porcellanschale 5 bis 6 Tropfen des filtrirten Magensaftes, fügt ebensoviel des Reagens hinzu und erwärmt über einer kleinen Flamme unter Hin- und Herbewegen der Schaale, so dass die Wände derselben von der Flüssigkeit benetzt werden. Bei Gegenwart freier Salzsäure tritt eine um so intensiver rothe Färbung auf, je mehr der Magensaft freie Salzsäure enthält. Das Reagens von Günzburg hat nach Angaben von Mierzynski den Nachtheil, dass es auch mit Monocalciumphosphat reagirt. — Dimethylamidoazobenzol giebt in 1 %iger alkoholischer Lösung auf Zusatz eines einzigen Tropfens mit freie Salzsäure enthaltendem Magensafte eine schön johannisbeerrothe Färbung, während die Gährungssäuren eine orangerothe Färbung hervorrufen. — *Prüfung auf Gährungssäuren.* a) *Milchsäure* wird nachgewiesen mittelst Eisenchloridlösung (1 Tropfen

Liq. Ferri sesquichlorati auf 10 cc destillirtes Wasser). Man bringt in zwei Reagensgläser je 5 cc der Eisenchloridlösung, tropft in eines der Reagensgläser 10 Tropfen des Magensaftes und vergleicht die Färbung in beiden Reagensgläsern. Bei Gegenwart von Milchsäure nimmt die vorher kaum gelblich gefärbte Eisenchloridlösung eine schön goldgelbe Färbung an, die beim Vergleich der beiden Flüssigkeiten deutlich hervortritt. Nach Uffelmann prüft man auf Milchsäure mit einer frisch bereiteten Lösung aus 1 Tropfen Eisenchloridflüssigkeit in 20 cc 1,25 %igen Carbolwassers. Die ursprüngliche Amethystfarbe des Reagens geht bei Gegenwart von Milchsäure in Zeisiggelb über. Phosphate, Alkohol, Salzsäure, Zucker, Albumin u. a. wirken störend auf die Reaction ein. In zweifelhaften Fällen empfiehlt es sich, den Magensaft mit Aether auszuschütteln, den Aether zu verdampfen, den Rückstand mit wenig Wasser aufzunehmen und in dieser Lösung die Reaction mit Uffelmanns Reagens auszuführen. — b) *Buttersäure* giebt sich unter Umständen schon durch den Geruch des Mageninhaltes nach ranziger Butter zu erkennen. Zu ihrem Nachweis schüttelt man 10 cc des Magensaftes mit 50 cc Aether aus, verdampft den Aether auf einem Uhrglase, setzt einige Tropfen Wasser zu dem Rückstande hinzu und bringt in die Lösung einige kleine Stückchen Chlorcalcium. Die Buttersäure scheidet sich dann in Form kleiner öliger Tropfen ab, die den charakteristischen Geruch besitzen. Von Milchsäure kann die Buttersäure durch Destillation getrennt werden. Der Nachweis der Buttersäure kann auch in der Weise geführt werden, dass man 1 bis 2 cc des Magensaftes mit dem gleichen Volumen 90 %igen Alkohol versetzt und 2 Tropfen Schwefelsäure hinzufügt; bei Gegenwart von Buttersäure tritt der eigenthümliche Geruch von Ananas (Buttersäure-Aethyläther) auf. — c) *Essigsäure* lässt sich durch den Geruch erkennen oder giebt mit Uffelmanns Reagens eine dunkel gelbrothe Färbung. Die Färbung wird durch Salzsäure zum Verschwinden gebracht (Unterschied von der durch Rhodanverbindungen mit Uffelmanns Reagens hervorgerufenen Reaction). Ist daher eine grössere Menge freier Salzsäure in dem Magensaft vorhanden, so muss diese durch Zusatz einiger Tropfen verdünnter Natronlauge theilweise abgestumpft werden. In zweifelhaften Fällen soll die Essigsäure mittelst Aethers ausgeschüttelt und dann durch Eisenchlorid oder mit Hülfe der Kakodylreaction nachgewiesen werden. Auch kann die Bildung von Essigäther auf Zusatz von Alkohol und Schwefelsäure zu dem Untersuchungsobjecte zur Erkennung der Essigsäure dienen. — *Prüfung auf Verdauungsproducte von Eiweissstoffen. Nicht umgewandelte Albuminoïde.* 2 cc des Magensaftes werden in einem Reagensglase erwärmt; finden sich nicht umgewandelte Albuminoïde vor, so entsteht eine Trübung oder ein Niederschlag. Merkwürdigerweise findet sich bei Verdauungsstörungen, die auf eine durch Salzsäure hervorgerufene Hyperacidität des Magensaftes zurückzuführen sind, sehr häufig durch Wärme coagulirbares Ei-

weiss im Magensafte vor. — *Syntonine* geben sich durch einen weissen Niederschlag zu erkennen, wenn man eine kleine Menge des filtrirten Magensaftes mit Natronlauge neutralisirt. Zum Nachweis von *Propeptonen* filtrirt man den durch Natronlauge entstandenen Niederschlag ab, fügt zu dem Filtrat ein gleiches Volumen Chlorcalciumlösung hinzu und säuert mit Essigsäure an. Die Propeptone scheiden sich dann bei gewöhnlicher Temperatur ab, werden aber beim Erwärmen der Mischung wieder gelöst. — Um *Peptone* nachzuweisen, fügt man zu der von Albumin, Syntoninen und Propeptonen befreiten Flüssigkeit, nachdem man sich durch Zusatz von Ferrocyankalium von der thatsächlichen Abwesenheit von Eiweissstoffen überzeugt hat, einige Tropfen Fehling'scher Lösung hinzu; bei Gegenwart von Peptonen entsteht eine schön rosenrothe Färbung (Biuretreaction). — *Mucin* erkennt man an einer auf Zusatz einiger Tropfen Essigsäure zu der filtrirten Flüssigkeit auftretenden Trübung. — *Prüfung auf Verdauungsproducte von Kohlehydraten.* Neben *Stärke* und *Zucker* kommen hierbei lösliche Stärke, *Erythrodextrin, Achroodextrin, Maltose* und *Dextrose* in Betracht. Sie unterscheiden sich durch ihr verschiedenes Verhalten gegen Jodjodkaliumlösung, welche man bereitet aus: Jod 1,0, Jodkalium 2,0, Wasser 100,0. Lösliche Stärke wird durch Jodjodkaliumlösung blau, Erythrodextrin roth gefärbt, Achroodextrin bleibt ungefärbt oder ruft eine schwach rosenrothe Färbung hervor. Eine Violettfärbung deutet auf ein Gemisch aus löslicher Stärke und Achroodextrin hin. Eine blaue oder violette Färbung zeigt eine schlechte Verdauung an, eine Rothfärbung weist auf eine unvollständige, eine Rosafärbung oder das Fehlen jeder Färbung auf eine gute Verdauung hin. Auf Zucker prüft man nach den üblichen Methoden. — Auf diese Weise erhält man genügenden Aufschluss über: 1. die Gegenwart, einen Ueberschuss oder einen Mangel an freier Salzsäure; — 2. die Gegenwart von Gährungssäuren; — 3. die Gegenwart von Mucin; — 4. den Grad der Ausnutzung von Eiweissstoffen; — 5. den Grad der Ausnutzung der Kohlenhydrate[1]).

Zur Bestimmung der gebundenen Salzsäure im Magensaft verwenden Cohnheim und Krieger[2]) die Eigenschaft der Albumosen und anderer Eiweisskörper, durch Phosphorwolframsäure oder andere Alkaloïdreagentien aus sauren Lösungen gefällt zu werden. Fügt man zu einer salzsauren Eiweisslösung Phosphorwolframsäure oder ein Salz derselben zu, so bildet sich phosphorwolframsaures Eiweiss und Salzsäure oder das entsprechende salzsaure Salz. Als Reagens bedienen sich Verf. einer 4 %igen Lösung von reiner Phosphorwolframsäure, welche in der Siedehitze mit Calciumcarbonat neutralisirt und filtrirt wurde. Es wird nun im filtrirten Mageninhalt in der üblichen Weise die Gesammtacidität und die freie Salzsäure in je 10 cc bestimmt. Alsdann

1) Apoth.-Ztg. 1900, 564.
2) Münch. Med. Wchschr. 1900, No. 12.

werden 10 cc mit dem gelösten phosphoswolframsauren Kalk gefällt (etwa 30 cc genügen meist). Hierbei entsteht ein voluminöser Niederschlag, den man nach etwa 5 Minuten klar abfiltrirt. Gefäss und Filter sind einmal mit Wasser nachzuspülen. Im Filtrat wird die Acidität mit Rosolsäure bezw. Phenolphthaleïn titrirt. Die Differenz gegen die Gesammtacidität zeigt die gebundene Salzsäure an. Bei Mangel an freier Salzsäure bestimmt man in gewöhnlicher Weise das Deficit und setzt eine bekannte Menge Salzsäure zu, am besten 30—40 cc mehr als das Deficit beträgt. Von dem für die gebundene Salzsäure gefundenen Werth ist der Betrag des Deficits abzuziehen. Verf. glauben, dass diese Methode für die klinische Anwendung hinreichend einfach und bequem ist.

Bestimmung der Salzsäure im Magensafte. Durch das Günzburg'sche Reagens (alkohol. Lösung von Phloroglucin mit Vanillin) gelingt es nicht immer, die Anwesenheit der Salzsäure im Magensafte zu erkennen. Nach G. Siringo[1]) ist dazu das Nitrohydroxylamin sehr gut geeignet, da auch höchst verdünnte Salzsäure das Nitrohydroxylamin oder dessen Salze unter Entwickelung von Stickoxyd nach folgender Gleichung zersetzt: $Na_2N_2O_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2O + 2NO$, während saure Phosphate und verdünnte Lösungen der betr. organischen Säuren (Milchsäure, Essigsäure) unwirksam sind. Man giebt 5 cc Magensaft in ein graduirtes, mit Quecksilber gefülltes und auf ein Quecksilberbad gesetztes Glasglöckchen und führt ein Stückchen Nitrohydroxylaminnatrium ein. Nach wenigen Minuten kann man das Volumen des entwickelten Stickoxydes ablesen und aus der Menge desselben diejenige der Salzsäure berechnen.

Die Ermittelung von Milchsäure im Magensaft geschieht nach Th. Mabes[2]) einfach und sicher in folgender Weise. Man prüft zuerst den Magensaft auf die Gegenwart von freier Salzsäure mit Hülfe von Günzburg's Reagens (2 g Phloroglucin, 1 g Vanillin und 30 cc absolutem Alkohol). Man fügt zu etwa einem halben Theelöffel voll des Magensaftes wenige Tropfen von diesem Reagens und dampft im Wasserbade ein. War freie Salzsäure vorhanden, so zeigt die Porcellanschaale einen rosenrothen Anflug. In diesem Falle trennt man die vorhandenen Säuren durch Ausschütteln mit Aether, wobei die Milchsäure zum grossen Theil in den Aether gehen, die Salzsäure dagegen in der wässerigen Flüssigkeit bleiben soll. Man dampft dann die Aetherschicht, nachdem man sie mit ein wenig Wasser versetzt hat, ein und prüft die zurückbleibende saure Lösung mit Ferrisulfocarbolat auf Milchsäure, welche dieses rubinrothe Reagens sofort bis zu mattgelber Farbe entfärbt. Das Reagens wird erhalten durch Lösen von 0,24 g Zincum sulfocarbolic. und 0,12 g Ferrum sesquichlor. sicc. in 15 cc Wasser und soll noch sofort entfärbt werden, wenn man eine Milchsäure-

1) Chem. Ztg. 1899, Rep. 285.
2) Chem. and Drugg. 1900, No. 1079.

lösung 1:100000 zufügt. Enthält der Magensaft keine freie Salzsäure (die Reaction tritt nur in neutralen oder alkalischen Flüssigkeiten ein), so kann man ihn direct mit Ferrisulfophenylat auf Milchsäure prüfen.

Bestimmung von Glykose im Blut. Um die Glykose im Blut zu bestimmen, ist es nöthig, erst die Albuminoïde durch Gerinnung zu entfernen. Nach Denigès werden 25 cc einer Lösung von metaphosphorsaurem Natrium — 5,70 g : 100,0 — mit 100 cc Blut gemischt und dieser Mischung 5 cc Essigsäure oder besser noch Salzsäure hinzugefügt. Nach kurzem Erhitzen ist die Gerinnung eine vollkommene. Nach Chassaigne[1]) wird nun filtrirt, das Coagulum mit heissem Wasser nachgewaschen, das Filtrat neutralisirt und auf 100 cc eingeengt. Die Bestimmung erfolgt mit Hülfe von Kaliumferrocyanidlösung nach Bonnans. — Bonnans' Reagens besteht aus drei Lösungen. Lösung A: 35 g Kupfersulfat, 1 cc Schwefelsäure, Wasser auf 1 L. Lösung B: 250 g Seignettesalz, 300 g Natronlauge, Wasser auf 1 L. Lösung C: 5 %ig. Kaliumferrocyanidlösung. Man mischt 10 cc der Lösung A, 10 cc der von B und 5 cc der von C. — 25 cc Reagens Bonnans werden erhitzt und in die Lösung tropfenweise obige erhaltene Blutlösung gebracht. Die blaue Farbe verwandelt sich erst in grün, dann in gelb, endlich in rothbraun, welche Färbung das Ende der Reaction anzeigt. Der Niederschlag ist grünlichgrau gefärbt. Nach den Versuchen des Verfassers werden jedesmal gleich 20 Tropfen vom Blut dem Reagens zugefügt, da auf diese Weise das Resultat am genauesten ist. Dieser Nachweis ist ein sicherer als der mit Fehling'scher Lösung.

Zur Vereinfachung des klinischen Ferrometers wird nach A. Jolles[2]) zum Vergleiche der Färbung an Stelle der Rhodaneisenlösungen von bekanntem Gehalte der Glaskeil des Fleischl'schen Hämometers zwischen den Theilstrichen 30 und 90 benutzt. Der jedem Theilstriche entsprechende Eisengehalt ist aus einer dem Apparate beigegebenen Tabelle zu entnehmen.

Ueber die chemische Reaction des Mundspeichels; von Jos. Szabó. Die chemische Reaction des Mundspeichels ist nach Verf. in der Mehrzahl der Fälle alkalisch, saure Reaction fand sich kaum vor. In der Intensität der Alkalinität fand Verf., den verschiedenen Zahnkrankheiten entsprechend, ganz bestimmte Unterschiede. Mit der Magensecretion steht die Reaction des Mundspeichels in keinerlei Zusammenhang; die Beziehungen, welche zwischen der Magensecretion und der Urinreaction bestehen, finden auf die Mundspeichelsecretion keine Anwendung[3]).

Die Zusammensetzung von Nierensteinen wurde von L. Spiegel[4]) an der Hand zahlreicher Analysen solcher Steine — es kamen 44 Stück zur Untersuchung — eingehend erörtert.

---

1) Rép. d. Pharm. 1900, 74. 2) Chem. Ztg. 1899, Rep. 341.
3) Orv. Hetilap; durch Klin. Ther. Wchschr. 1900, S. 1228.
4) Ber. d. D. Pharm. Ges. 1899, S. 318.

Die in den Nierensteinen häufig auftretenden Schichtungen sind nach Spiegel[1]) auf äussere Einflüsse, besonders auf Aenderungen in der Harnzusammensetzung, zurückzuführen. Verfasser stellte fest, dass in Steinen, die im Wesentlichen aus Harnsäure, Uraten, Xanthin bestehen, also nur in saurem Harn sich gebildet haben, auch Calciumcarbonat vorkommen kann.

Zur Fettbestimmung in der Kothanalyse; von Oefele[2]); von Lührig[3]).

---

1) Berl. klin. Wochenschr. 1900.
2) Pharm. Centralh. 1900, 649. 758.
3) ebenda 721.

VI. Chemie der Nahrungs- und Genussmittel.

A. Allgemeiner Theil.

Von den im Laufe des Berichtsjahres erschienenen Berichten über die Thätigkeit der öffentlichen Untersuchungsanstalten sind besonders folgende zu erwähnen:

Jahresbericht des chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Altona für die Zeit vom 1. April 1899 bis 31. März 1900, dem Magistate der Stadt Altona erstattet von Dr. A. Reinsch, Vorsteher des Untersuchungsamtes der Stadt Altona.

Bericht über die Thätigkeit des kantonalen chemischen Laboratoriums Basel-Stadt im Jahre 1899. Dem Sanitätsdepartement erstattet von Dr. H. Kreiss, Cantons-Chemiker.

Jahrbuch der Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei in Berlin, 2. Band. 1899. Ergänzungsband zur Wochenschrift für Brauerei. Für die Schriftleitung verantwortlich Dr. W. Windisch.

Bericht über die Thätigkeit des kantonalen chemischen Labaratoriums in Bern im Jahre 1899; von Dr. F. Scheffer, Cantons-Chemiker. Separatabdruck aus dem Verwaltungsberichte der Direction des Innern.

Jahresbericht des städtischen Untersuchungsamtes Bielefeld für die Zeit vom 1. Januar 1899 bis 31. December 1899. Erstattet von Dr. Ernst Treue, Vorstand des Untersuchungsamtes, approbirter Nahrungsmittelchemiker und Gerichtschemiker.

Jahresbericht des chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Breslau für die Zeit vom 1. April 1898 bis 31. März 1899. Im Auftrage des Kuratoriums erstattet von Dr. Bernhard Fischer, Director des chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Breslau, unter Mitwirkung von Dr. W. Schimpff II. Assistent.

Bericht über die Thätigkeit der landwirthschaftlichen Versuchsstation in Colmar (Els.) in den Etatsjahren 1896/97 und 1897/98; von Prof. Dr. Barth.

Bericht über die Thätigkeit des chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Dresden im Jahre 1899. Erstattet von Dr. Adolf Beythien, Director des chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Dresden.

Amtliche Untersuchungen im städtischen Untersuchungsamte zu Elberfeld; von Dr. Heckmann.

Jahresbericht pro 1899 des chemisch-technischen und hygienischen Institutes Dr. Popp und Dr. Becker, *Frankfurt a. M.* Sonderabdruck aus dem Monats-Bericht des Frankfurter landwirthschaftlichen Vereins,

Bericht der Königl. Lehranstalt für Obst-, Wein- und Gartenbau zu

Geisenheim a. Rh. für das Etatsjahr 1898/99 erstattet vom Director R. Goethe, Königl. Landesöconomierath

Die Nahrungsmittelcontrolle in Hamburg. Hyg. Rundsch. 1899 161 bis 176 und 220—235 von Prof. Dr. Dunbar.

Bericht über die Thätigkeit des milchwirthschaftlichen Institutes zu Hameln im Jahre 1898; von Prof, Dr. P. Vieth.

Thätigkeit des chemisch-technischen Laboratoriums und städtischen Untersuchungsamtes zu Heilbronn im Jahre 1899; von Dr. G. Benz.

Jahresbericht der Versuchsstation und Lehranstalt für Molkereiwesen der Landwirthschaftskammer für die Provinz Schleswig-Holstein zu Kiel über das Jahr 1897—1898; von Dr. H. Weigmann.

Jahresbericht der Versuchsstation und Lehranstalt für Molkereiwesen der Landwirthschaftskammer für die Provinz Schleswig-Holstein in Kiel über das Jahr 1898—99. Erstattet von dem Vorsteher Prof. Dr. H. Weigmann. Separatabdruck aus dem Jahresbericht der Landwirthschaftskammer für die Provinz Schleswig-Holstein pro 1899.

Bericht über die Thätigkeit der k. k. chemisch-physiologischen Versuchsstation zu Klosterneuburg im Jahre 1899; von Prof. Dr. L. Roesler, k. k. Director.

Jahresbericht der Lebensmittel-Prüfungs-Anstalt der Stadt Konstanz für das Jahr 1899; von A. Wingler.

Jahresbericht 1898 des öffentlichen chemisch-technischen Untersuchungslaboratorium von G. Buchner *in München.*

Bericht über die Thätigkeit der städtischen Untersuchungsanstalt für Nahrungs- und Genussmittel zu Nürnberg während des Jahres 1899. Erstattet vom Vorstande der Anstalt Inspector H. Schlegel.

Jahresbericht des Pforzheimer städtischen Untersuchungslaboratoriums für das Jahr 1899; von Dr. von Roehl, Vorstand der städtischen Lebensmittelprüfungsanstalt Pforzheim.

Bericht über die Thätigkeit des milchwirthschaftlichen Instituts zu Proskau für das Jahr vom 1 April 1899 bis 1. April 1900 von Dr. J. Klein, Director des Instituts.

Bericht über die Thätigkeit des milchwirthschaftlichen Institutes zu Proskau für das Jahr vom 1. April 1898 bis 1. Appril 1899; von Dr. J. Klein.

Uebersicht aus den Jahresberichten für 1898 und 1899 des städtischen Laboratoriums vor de Keuringsdienst van Voedingsmiddelen zu Rotterdam; von Dr. A. Lam, Stadtchemiker.

Bericht des chemisch-hygienischen Untersuchungsamtes der Stadt Stralsund (zugleich amtliche Nahrungsmittel-Untersuchungsstation für den Kreis Grimmen) für die Zeit vom 1. April 1898 bis 31. März 1899; von Dr. Albert Schlicht, Nahrungsmittelchemiker und Vorsteher des Untersuchungsamtes.

Jahresbericht des Cantonschemikers des Cantons Thurgau pro 1899. Von Cantonschemiker Schmid.

Bericht des chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Ulm a. D. für die Zeit vom 1. April 1898 bis 1. April 1900, erstattet vom Laboratoriums-Vorstand Hofrath Dr. Wacker.

Geschäftsbericht des Stadtrathes der Stadt Zürich 1898, Gesundheits- und Landwirthschaftswesen.

Geschäftsbericht des Stadtrathes der Stadt Zürich 1899, Gesundheits- und Landwirthschaftswesen.

Bericht über die Thätigkeit der Untersuchungsanstalt für Nahrungs- und Genussmittel des allgemeinen österreichischen Apotheker-Vereins für die Zeit vom 1. September 1898 bis 31. August 1899, erstattet von dem Leiter der Anstalt Dr. M. Mansfeld. Sonderabdruck aus der Zeitschrift des allgemeinen oesterreichischen Apotheker-Vereins.

Bericht über die Thätigkeit der chemisch-technischen Versuchsstation des Centralvereines für Rübenzuckerindustrie in der österr.-ungar. Monarchie für die Zeit vom 1. Mai 1899 bis 30. April 1900. Von dem Director Regierungsrath Friedrich Strohmer.

Ueber das Eintauchrefractometer und seine Anwendung[1])

Reinigung von Deckgläsern; von A. Hinterberger[2]). Bei mikroskopischen Untersuchungen, besonders von Bacterienpräparaten macht öfters die Reinigung der Deckgläschen grosse Schwierigkeiten. Hinterberger hat bei Befolgung nachstehenden Reinigungsverfahrens befriedigende Ergebnisse erzielt. Man giesst eine 6 %ige Lösung von Kalium bichromicum und Schwefelsäure zu gleichen Theilen in ein reines Becherglas, erhitzt und wirft in die heisse Flüssigkeit die Deckgläser Stück für Stück, damit keine Deckglasfläche durch Zusammenkleben einzelner Deckgläser im Päckchen sich der Reinigung entziehen kann. Man kocht hierauf (Vorsicht wegen des Stossens) und giesst die Lösung, so oft sie sich bräunt oder grün wird, ab, wobei man das Becherglas dreht, um dessen Wandungen mit zu reinigen, und giebt neue Lösung hinzu, bis sich dieselbe beim Kochen nicht mehr verändert. Meistens ist dieses schon nach dem ersten Wechsel der Fall. Die Gläschen wäscht man alsdann mit destillirtem Wasser im Becherglase wiederholt ab, bis beim Durchsehen auf eine weisse Fläche jede Spur von Gelbfärbung verschwunden ist, spült darauf mit 95 %igem Alkohol, mit Aetheralkohol und endlich mit absolutem Alkohol und lässt die Deckgläschen nunmehr gebrauchsfertig im Becherglase, von etwas Alkohol bedeckt, stehen. Will man ein Deckglas beschicken, so legt man ein Stück reines Filtrierpapier auf den Tisch, entnimmt mittelst geglühter Pincette mehrere Deckgläser dem Becherglase, lässt sie auf das Filtrirpapier fallen, trennt einige durch Auseinanderschieben mittelst geglühter Nadeln, fasst das freie Deckglas mit einer Pincette und entfernt rasch den noch anhaftenden Alkohol, bevor er verdunstet, mittelst Durchziehen durch die ganze Länge der Flamme des Bunsenbrenners, wobei man das Deckglas von unten nach oben bewegt, so dass es thatsächlich stark erhitzt wird, und lässt über der Flamme abkühlen. — Von dem Augenblick des Einwerfens des Deckglases in das Becherglas bis zum Abspülen nach der letzten Operation des Färbens darf das Deckglas nicht mit dem Finger berührt werden. Es ist erstaunlich mit welcher Schnelligkeit und Gleichmässigkeit sich eine Spur von Fett oder Schmutz, auf eine Kante besonders eines mit Alkohol benetzten reinen Deckglases gebracht, über dessen ganze Fläche verbreitet.

Die maassanalytische Bestimmung der Borsäure nach Jörgensen ist, wie Bernh. Fischer[3]) nachweist, auch möglich in Gemischen von Borsäure oder Borax mit organischen Säuren oder deren Salze, indem man die Borsäure an Kali oder Natron bindet und die organischen Säuren durch Glühen zerstört. Gleichzeitig vorhandene Chloride sind nicht störend. Die zu untersuchende Substanz löst man in Wasser, versetzt mit der zur Bindung der Borsäure er-

1) Apoth. Ztg. 1900. 173
2) Centralbl. f. Bact. u. Parask. Abt. XXVII, 1900, S. 599.
3) Ztschr. f. Unters. der Nahr.- u. Genussm. 1900, S. 17.

forderlichen Menge von Kaliumnatriumcarbonat, verdampft zur Trockene, trocknet bei 100° und verascht — ev. vor dem Gebläse bis zum Fliessen. Die filtrirte wässerige Lösung des Rückstandes versetzt man mit 1—2 Tropfen Methylorange und lässt aus einer Bürette von einer beliebig verdünnten (z. B. 10%iger) Schwefelsäure so viel zufliessen, dass die kalte Lösung deutlich roth gefärbt ist und giebt noch einen Ueberschuss von einigen Tropfen Säure hinzu. Die Lösung erhitzt man zum Austreiben der Kohlensäure bis zum Sieden, neutralisirt nach dem vollständigen Erkalten mit $n/_2$-Natronlauge, stellt durch Zusatz von $n/_2$-Schwefelsäure die rothe Uebergangsfarben wieder her, versetzt mit etwa 50 cc Glycerin und 3—4 Tropfen Phenolphthaleïnlösung und titrirt mit $n/_2$-Natronlauge bis zur eben eintretenden Rothfärbung. Tritt auf Zusatz von weiteren 30 cc Glycerin Entfärbung ein, so wird nochmals mit $n/_2$-Natronlauge bis zur Rothfärbung versetzt. Hierzu genügt gewöhnlich 1 Tropfen, ein Beweis dafür, dass die Entfärbung nur durch die Acidität des Glycerins bedingt wurde. Die Acidität des letzteren ist natürlich bei der Berechnung zu berücksichtigen. Will man die Borsäure in Margarine bestimmen, so verseift man diese mit wässeriger Kalilauge, verascht und verfährt, wie angegeben. Bei Gegenwart von Fleisch ist die Methode unbrauchbar, die Phosphate lassen zu viel Borsäure finden. Aehnliche Schwierigkeiten dürften sich bei Anwesenheit von Erden, Nitraten und Nitriten ergeben. Bei Benutzung von Alkohol zur Verseifung von Margarine konnten bisher brauchbare Zahlen nicht erhalten werden.

Zur Bestimmung des Stickstoffs nach Kjeldahl verfahren A. Turnbull und H. R. Procter[1]) in folgender Weise. 0,5 g Substanz und 1—2 g entwässerter Kupfervitriol werden mit 20 cc concentrirter Schwefelsäure in einem Rundkolben mittelst einer kleinen Flamme 15 Min. lang schwach erhitzt. Dann werden 10 g trockenes schwefelsaures Kalium hinzugegeben und die Temperatur zum Siedepunkt gesteigert. In etwa ½ Stunde ist die Masse ganz klar geworden. Nach dem Erkalten setzt man 70 cc Wasser und einige Stückchen Zink hinzu und versieht den Rundkolben mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen. Durch die eine Oeffnung des Stopfens geht ein mit 50%iger Natronlauge beschickter Scheidetrichter, durch die andere läuft ein Glasrohr zum Kühler. 100 cc Natronlauge werden in den Kolben einlaufen gelassen und das Ammoniak in $n/_{10}$ Säure abdestillirt.

Modificirter Kjeldahl'scher Stickstoffbestimmungsapparat nach A. E. Taylor[2]). Verf. hat die bekannte Anordnung nach zwei Richtungen hin verbessert. Der Aufschliessapparat bildet ein nach vorn offenes Viereck von 75 cm Fläche und nimmt 20 Kjeldahl-Kolben auf; für die einzelnen Kolben ist auf dem eisernen Gestelle eine Numerirung vorgesehen. Der Destillirapparat dient für 8 Kjeldahl-Kolben, ist mit 8 Gasbrennern in concentrischer Anord-

1) Chem.-Ztg. 1900, S. 126. 2) Ztschr. f. angw. Chem. 1900, No 21.

nung versehen und trägt in der Mitte den senkrecht stehenden Kühler. Der Destillirapparat beansprucht nur einen Raum von ca. 40 cm im Durchmesser. Fabrikant: Max Kaehler & Martini in Berlin W.

Ein neuer Aufsatz auf Kjeldahl-Kolben wurde von M. Vogtherr[1]) beschrieben. Derselbe besteht in einem kegelförmigen Tubus, der seitlich in ein absteigendes, mit birnförmiger oder kugelförmiger Erweiterung versehenes Rohr ausläuft, welches ohne einzutauchen in einen Wasser enthaltenden Cylinder oder Becherglas hineinreicht. Auf diese einfache Weise befreit der Apparat den Analytiker von den lästigen Dämpfen der schwefligen und Schwefelsäure und gestattet die Ausführung der Operation, ohne einen Abzug benutzen zu müssen. Gleichzeitig empfahl Verfasser zur weiteren Vereinfachung der Kjeldahl'schen Stickstoffbestimmung, die ganze Untersuchung in einem einzigen Gefäss auszuführen, zu welchem Zweck man einen grösseren Kolben wählt und eine etwas kleinere Menge Schwefelsäure anwendet.

Untersuchungen über einige Bestimmungsmethoden der Rohfaser stellte C. Beck[2]) an, wodei er zu folgenden Schlussergebnissen kam. 1. Das Lebbinsche Verfahren hat woder einen wissenschaftlichen noch einen practischen Werth. 2. Das J. Königsche Verfahren[3]) würde besonders bei den Untersuchungen des Viehfutters und der Faeces vielleicht Anwendung finden können. 3. Zum Vergleich der feineren Mehlproducte aber würde die Henneberg'sche Methode zur Bestimmung der Rohfaser doch noch die zuverlässigsten Anhaltspunkte liefern. Hierzu bemerkt J. König[4]) dass gerade bei feinen Mehlen das Henneberg'sche Verfahren die meisten Schwierigkeiten bereitet, indem die mit Säure erhaltene Flüssigkeit infolge des hohen Stärkegehaltes der Mehle nur schwierig filtrirt und hier nur selten übereinstimmende Ergebnisse erzielt werden etc. Die ungleichmässigen Ergebnisse, welche Beck mit dem von König angegebenen Verfahren erhalten hat, sind wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass er nicht genau die Angaben innegehalten hat, sondern die Temperaturen beim Kochen zwischen 131—139° schwanken liess.

Ueber Cellulosebestimmungen veröffentlichte Councler[5]) eine vergleichende Studie. Es sind in Anwendung gekommen die Methode von Schulze-Henneberg, von H. Müller mit einer Modification nach Couniber, und von G. Lange. Das Verfahren von Müller besteht darin, dass 2 g Substanz bei 110—115° C. zur Constanz getrocknet und mit einem Gemisch von Alkohol und Benzol, dann mit Wasser heiss extrahirt werden. Dann wird die Substanz im Mörser mit Wasser zerquetscht, in ein weithalsiges,

1) Pharm. Ztg. 1900, 667.
2) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1900, 158.
3) dies. Ber. 1898. 681.
4) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1900, 164.
5) Chem. Ztg, 1900, 368.

geräumiges Stöpselglas gebracht und 100 cc Wasser zugesetzt. Hierzu werden 10 cc eines Bromwassers, das 2 cc Brom in 500 cc Wasser enthält, hinzugefügt und kräftig geschüttelt. Nach der Absorption des Broms werden von Neuem 10 cc Bromwasser zugesetzt und so fort, bis eine Stockung in der Absorption eintritt, und noch nach einem Tage die Flüssigkeit freies Brom enthält. Dann wird abfiltrirt, gut ausgewaschen und mit sehr verdünnten Ammoniak (2 cc Ammoniakflüssigkeit auf 500 cc Wasser) bis fast zum Sieden erhitzt. Die stark gebräunte Substanz wird abfiltrirt, ausgewaschen und in das Stöpselglas zurückgebracht, wo man sie abermals mit Bromwasser behandelt. Diese wechselndc Behandlung wird fortgesetzt, bis der Rückstand bei wiederholter Behandlung mit Brom und Erhitzen mit Ammoniak keine Färbung mehr zeigt. Er wird abfiltrirt mit Wasser, dann mit siedendem Alkohol gewaschen und bei 110—115° C. bis zur Gewichtsconstanz getrocknet, Die so erhaltene Cellulose ist schneeweiss, giebt bei der Elementaranalyse gut auf $C_6H_{10}O_5$ stimmende Zahlen und bei der Nitrirung reichlich und leicht blendendweisses Trinitrat. Die abwechselnde Behandlung musste jedoch bis zu 20 Mal wiederholt werden, was bei der häufigen Ueberführung des Niederschlag vom Filter in die Gefässe sehr zeitraubend ist und grösste Sorgfalt erfordert. Die erhaltenen Resultate stimmen mit denen nach Schulze-Henneberg gut überein. Ein Versuch des Verf., das Müller'sche Verfahren schneller ausführbar zu machen durch eine Vorbehandlung von 2 g Substanz mit 25 cc Calciumbisulfitlösung von 8° B. im zugeschmolzenen Rohre während 4—8 Stunden bei 110—140° C., ergab viel niedrigere Zahlen, war also nicht verwendbar. Nach der Lange'schen Methode werden 10 g Substanz mit 30—40 g Aetzkali und Wasser im Oelbade erhitzt. Die Temperatur des Letzteren, gemessen durch ein Thermometer, dessen Kugel in gleicher Höhe mit dem Boden des die Substanz enthaltenden Gefässes sich befindet, wird allmählich auf 188° C. gesteigert und 1 Stunde darauf erhalten. Nach dem Erkalten auf 80° C. wird das Reactionsproduct in ein Becherglas übergeführt, nach völligem Erkalten durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure die Cellulose gefällt, und dann die Flüssigkeit wieder alkalisch gemacht. Dann wird durch einen feinlöcherigen Platinconus mit der Luftpumpe filtrirt, ausgewaschen, getrocknet, gewogen und verascht. Das Verfahren führt schnell zu einem Resultat, giebt aber sehr niedrige Werthe, und vor Allem ist das, was aus der Lösung mit Schwefelsäure gefällt wird, nicht mehr Cellulose. Ein eigentliches Lösungsmittel für Cellulose giebt es nicht, sondern die vorhandenen sogenannten Lösungsmittel verändern die Cellulose chemisch.

Nach Tollens entsteht das bei der Destillation vieler vegetabilischer Stoffe mit Salzsäure auftretende Furfurol aus Pentosanen, was von Cross und Bevan allerdings bestritten wird. Im Sinne der Tollens'schen Anschauung haben Otto Hehner und W. P.

Skertchly[1]) *die Bestimmung von Pentosanen* ausgeführt in der Absicht, die gewonnenen Resultate für die Analyse von Nahrungsmitteln zu verwerthen. Bekanntlich sind furfurolbildende Substanzen hauptsächlich in holzigen Pflanzentheilen vorhanden, es ist daher anzunehmen, dass z. B. bei Samen die Schalen eine weit grössere Menge Furfurol liefern werden als die inneren Samentheile (Mehl). Man wird daher bei gewissen Mehlen und Pulvern aus der Furfurol- bezw. Pentosanbestimmung Schlüsse ziehen können, ob dem betreffenden Product ungehörige Mengen Schalenpulver bezw. holzige Theile zugemengt sind, und man wird unter Umständen die Ermittelung der Rohfaser umgehen können. Die Ausführung der Bestimmung geschieht nach der von Conneba zuerst angegebenen Methode, nachdem das Furfurol auf dem von Tollens und Krüger beschriebenen Wege gewonnen worden war, in folgender Weise: 3—4 g der zu untersuchenden Substanz bringt man in einer Würtzschen Flasche von 250 cc Inhalt mit 100 cc verdünnter Salzsäure vom specif. Gew. 1,06 (entsprechend 12% HCl) zusammen, verbindet die Flasche mit einem Kühler und destillirt auf dem Sandbade. Nachdem 30 cc überdestillirt sind, lässt man mittelst eines Tropftrichters weitere 30 cc Salzsäure zu der Substanz hinzufliessen und fährt so fort, bis man 400 cc Destillat erhalten hat. Man überzeugt sich, ob alles Furfurol übergetrieben ist, indem man einen Tropfen des Destillats auf einen mit natriumacetathaltiger Anilinacetatlösung getränkten Streifen Papier fliessen lässt. Tritt keine Rothfärbung mehr auf, so ist alles Furfurol übergegangen, andernfalls muss die Destillation weiter fortgesetzt werden. Das Dstillat versetzt man nun mit einer Lösung von reinem Phloroglucin in verdünnter Salzsäure und lässt über Nacht stehen. Der gebildete schwarze Niederschlag wird dann auf einem gewogenen Filter gesammelt und mit 150 cc kaltem Wasser ausgewaschen. Man breitet das Filter zunächst, um die Hauptmenge des anhängenden Wassers zu entfernen, auf Fliesspapier aus, trocknet dann 3½ bis 4 Stunden im Wassertrockenschrank und wägt. Dividirt man das Gewicht der gewonnenen Furfurol-Phloroglucinverbindung durch 1,82 so erhält man das Gewicht der aus der angewandten Substanz gebildeten Furfurolmenge. Die so gefundene Zahl rechnet man nach Tollens auf Pentosan um, indem man von derselben 0,014 abzieht und den Rest mit 1,88 multiplicirt. Aus der ermittelten Zahl wird der Procentgehalt der untersuchten Substanz an Pentosanen bestimmt. Die Verfasser haben durch Bestimmung des Pentosangehaltes in einigen Nahrungsmitteln unter gleichzeitiger Ermittelung des Gehaltes derselben an Rohfaser den Nachweis geliefert, dass bei einigen der untersuchten Stoffe die Pentosanbestimmung werthvoller ist als die Bestimmung der Rohfaser. Dies trifft z. B. zu für Cacaopulver. Die besten Sorten von entöltem Cacao geben bei der Bestimmung der Rohfaser durch je einstündiges Auskochen

1) Analyst 1899, 178.

mit 5% Salzsäure und 5% Natronlauge 6—7% Cacaoschalenpulver ungefähr 12%, hingegen beträgt die Menge des Pentosans in reinem entölten Cacao nur 2%, während in den Schaalen 8—9% gefunden wurden. Aehnlich liegen die Verhältnisse bei Pfeffer, Senfsamen, Caffee, Cichorie, Agar-Agar und Arrow-Root, welche die Verfasser nach der gleichen Richtung hin untersuchten. Die Analysenergebnisse sind ausführlich angegeben.

B. Specieller Theil.

Milch.

Beiträge zur Kenntniss der Eiweisskörper der Kuhmilch; von R. Storck[1]).

Werthvolle Beiträge *zur Kenntniss der Frauenmilch* lagen vor von Kobrak[2]) und P. Müller[3]). Nach Ersterem ist die Acidität des Caseïns der Frauenmilch, welches sich im Gegensatz zu jenem der Kuhmilch nicht durch einfachen Zusatz von Essigsäure in der Kälte ausfällen lässt, nur etwa ²/₃ von der des Kuhcaseïns. Durch wiederholtes Lösen in Alkali und Fällen mit Säure erhält man indess aus dem Frauencaseïn einen in seiner Acidität und seinen Reactionen mit dem Kuhcaseïn übereinstimmenden Körper. Dies nöthigt zu der Annahme, dass das Frauencaseïn eine Verbindung von einem dem Kuhcaseïn ähnlichen Nucleoalbumin mit einem basischen Eiweisskörper, vielleicht einem Histon oder Protamin, ist. Untersuchungen von Knöpfelmacher u. A. hatten zu dem Ergebniss geführt, dass das Caseïn der Frauenmilch viel leichter verdaulich sei als dasjenige der Kuhmilch; dies wurde geschlossen aus Versuchen, nach welchem bei Kuhmilchernährung im Kothe auf die Stickstoffmenge mehr Nucleïnphosphor, welcher wenigstens theilweise aus unverdautem Caseïn entstammen kann, ausgeschieden wurde, als bei der Muttermilchernährung. Müller erhielt nun unter Vermeidung gewisser Fehlerquellen, welche den früheren Versuchen anhafteten, bei Flaschenkindern dasselbe Verhältniss zwischen Stickstoff und organischem Phosphor wie bei Brustkindern. Hiernach hinterlässt, im Gegensatz zu der bisherigen Anschauung, das Kuhmilchcaseïn im normalen Säuglingsdarm nicht mehr phosphorhaltige Verdauungsrückstände als das Frauenmilchcaseïn.

Ueber *Eselinnenmilch;* von v. Ranke[4]). Verf. ist entgegen den Angaben von Schlossmann der Ansicht, dass die Eselinnenmilch ein sehr guter Ersatz für Frauenmilch ist.

1) Monatshefte f. Chem. 1898, 837. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1900, 634.
2) Pflügers Archiv d. Ztsch. f. angew. Chem. 1900, 817.
3) Ztschr. f. Biolog. 1900, 451.
4) Münch. med. Wchschr. 1900, 597.

Ueber die Bedeutung einer geordneten Milchcontrole für die Städte; von A. Lam[1]).

Die gebräuchlichsten Milchprobenehmer; von G. Momsen[2]).

Die Conservirung grosser Mengen Milch bewirkt W. Kelm[3]) durch ein Verfahren, welches im Wesentlichen in einer zweckmässigen Pasteurisirung und unmittelbar darauf starker Abkühlung beruht. Nach dieser Behandlung behält die Milch vollkommen ihren frischen, rohen Geschmack. Nur der unangenehme Kuhstallgesckmack geht verloren. Auch der Rahm scheidet sich gerade so aus wie bei der rohen Milch. Die so vorbereitete Milch wird in grosse, mit Dampf sterilisirte Gefässe gegeben und bis zum Versand in Kühlräumen aufbewahrt. In diesen Gefässen wird ihr im Sommer eine gewisse Menge zu Platten homogen ohne Ausrahmung gefrorener Milch (die natürlich vorher pasteurisirt war) zugefügt. Die nothwendige Menge Milcheis wird je nach der Länge des Transportes und je nach der Höhe der Aussentemperatur empirisch so bemessen, dass die Milch kalt am Bestimmungsort eintrifft. Solche von Helm eingerichtete Milchpasteurisirungs- und Kühlanlagen sind seit Kurzem in zahlreichen Orten der näheren und weiteren Umgebung Berlins im Betriebe und weitere im Bau. Nietner hatte Gelegenheit, eine dieser Anstalten zu besichtigen und konnte sich von der Vortrefflichkeit der Einrichtungen, sowie von der Güte der gelieferten Milch überzeugen. Dieselbe war in Ansehen, Geruch und Geschmack in keiner Weise von roher Milch zu unterscheiden und blieb auch nach Tagen völlig gleich und frisch.

Conservirung der Milch durch Alkalichromat. Um Alkalichromat, welche der Milch als Conservirungsmittel zugesetzt sind, nachzuweisen verfährt man nach A. Leys[4]) folgendermaassen: 100 bis 150 cc Milch werden verascht. Die Asche wird mit möglichst wenig Wasser gut ausgezogen und die gelblich gefärbte Lösung filtrirt. Ein Theil des Filtrats wird zum Nachweis des Chroms mit Schwefelsäure angesäuert und einige Tropfen Wasserstoffperoxyd hinzugesetzt. Es tritt die Blaufärbung durch Ueberchromsäure ein. Ferner werden 5 cc Salzsäure durch einige Tropfen Indigokarminlösung blau (von der Farbe der Fehlingschen Lösung) gefärbt, zum Sieden erhitzt und mit einigen Tropfen des Filtrats versetzt. Es tritt bei den geringsten Spuren von Chromaten Entfärbung ein. Eine Mischung von Anilin, Toluidin und Essigsäure (die Säure muss im Ueberschuss und frei von Furfurol sein) filtrirt man durch Thierkohle und verdünnt dieselbe mit soviel Wasser, bis man eine Lösung erhält, welche dem durch Chromat gelblich gefärbten Filtrate der Farbe nach gleich ist. 5 cc werden zum Sieden erhitzt und mit dem gleichen Volumen des Filtrats versetzt.

1) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1900, 472.
2) Milchztg. 1900, 209 u. 225; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1900, 641.
3) Berl. Klin. Wschr. 1900, No. 16.
4) Annales dé chimie analytique 1900, 5.

Nach zwei bis drei Minuten langem Kochen und einigem Stehen zeigt sich die kirschrothe Farbe des Fuchsins.

Giftwirkung von Milch, welche Konservirungsmittel enthält. H. G. Annett hat die Einwirkung von Milch, welche mit Borsäure bezw. Formalin versetzt war, an jungen Katzen untersucht. Dieselben wurden ausschliesslich mit derartiger Milch ernährt, während gleichzeitig anderen Katzen reine Milch dargereicht wurde. Fünf Katzen, welche Milch mit Borsäure 1:1000 erhielten, starben sämmtlich nach Verlauf von 4 Wochen. Von fünf Katzen, welche mit Borsäure im Verhätniss von 0,5:1000 versetzte Milch erhielten, starben 2 nach drei, die anderen nach 4 Wochen. Formaldehyd-Milch 1:50000 brachte fünf Katzen nach 5 Wochen zu Tode. Diese Thatsachen lehren, dass die Anwendung von Borsäure bezw. Formaldehyd zur Konservirung von Milch nicht unbedenklich ist.

Ueber das *Conserviren von Milchproben* zum Zweck der Untersuchung; von H. Schrott-Fiechtl[1]). Verf. verwendet zur Conservirung keine Antiseptica, sondern pasteurisirt die Milch bei 78—82° und kühlt sie sofort stark ab. Die Milch soll dann etwa 14 Tage haltbar sein.

Nachweis von gekochter Milch. Sehr empfehlenswerth ist nach F. Schaffer[2]) das folgende einfache Verfahren: Zu 10 cc Milch werden 1 Tropfen Wasserstoffsuperoxydlösung (0,2%) und 2 Tropfen Paraphenylendiaminlösung (2%) zugesetzt und stark geschüttelt. Ungekochte Milch wird sofort deutlich blau. Am schönsten tritt die Reaction ein bei Magermilch. Mit Rahm erhält man eine mehr graublaue und mit Molken eine violette Nüance. Saure Milch muss vorerst mit Kalkwasser neutralisirt werden. Um zu prüfen, ob eine Butter aus pasteurisirtem, d. h. bis auf 80° C. erwärmt gewesenem Rahm hergestellt worden ist, wird dieselbe bei ca. 40° C. geschmolzen. In der dabei abgeschiedenen und nach dem Erkalten getrennten Buttermilch kann der Nachweis mittelst Paraphenylendiamin leicht ausgeführt werden.

Einen *Apparat zur schnellen Analyse der Milch* hat G. D. Macdougald[3]) beschrieben.

Neue rasche Milchanalyse. Mit wenig Milch und einfachen Mitteln, kann man nach Guillot[4]) eine rasche und genaue Milchuntersuchung anstellen. Man steckt zwei quantitative Filter von 9 cm Durchmesser zusammen in einen Trichter, dessen Röhre noch mit einem festschliessenden Wattepropfen versehen ist. Die Filter wäscht man mit Ligroïn und nach dem Trocknen mit heissem Wasser, trocknet Trichter und Filter und wägt nach dem Erkalten das Ganze, indem man es mit einem gutpassenden Uhrglase bedeckt. — 1. Dichtebestimmung: Man misst sogleich 2 cc Milch von 15° mit der Pipette ab und bringt sie so auf das Doppelfilter, dass es völlig durchtränkt erscheint, bedeckt rasch mit dem Uhrglase und wägt. Die Differenz ergiebt das Gewicht

1) Milch-Ztg. 1900. 180.
2) Schweiz. Wschr. f. Chem. und Pharm. 1900, No. 15.
3) Ztschr. f. Unters. d. Nahr. u. Genussm. 1900, No. 5. Pharm. Ztg. 1900, 534 (Abbldg.).
4) Bull. des sciences pharmacol. 1900, 201.

von 2 cc Milch bei 15° und erhält man, wenn man die Hälfte davon durch 0,99916 dividirt, ihre Dichte. — 2. Trockenextract: Hierauf bringt man ungefähr 6 Tropfen verdünnter Essigsäure auf die Ränder des Filters und trocknet bei 95°. Geben zwei Wägungen nach dem Erkalten im Exsiccator das gleiche Gewicht, so erhält man nach Abzug der Tara des Apparates das Gewicht des Trockenextractes von 2 g Milch. — 3. Butter: Der Rückstand wird auf dem Filter selbst durch vorsichtiges Aufgiessen von wenig Ligroin völlig ausgelaugt. Der Trichter wird getrocknet und giebt die Differenz zwischen dem jetzigen und dem vorigen Gewichte den Gehalt an Butter. — 4. Milchzucker und lösliche Salze: Das fettfreie Filter wird methodisch mit siedendem Wasser ausgelaugt und die Waschwässer in einem graduirten Cylinder von 50 cc Fassungsvermögen auf 23 cc gebracht. Die Differenz des Trichters mit seinem vorigen Gewichte giebt den Gehalt an Lactose und löslichen Salzen. Zur obigen 23 cc Flüssigkeit fügt man 2 cc Bleiessiglösung (1 Theil Bleiessig + 9 Theile Wasser), schüttelt um, lässt absetzen und filtrirt. Darin bestimmt man den Milchzucker entweder polarimetrisch oder mittelst Fehling'scher Lösung. Aus der Differenz berechnet man die löslichen Salze. — 5. Asche: Man verbrennt die Filter im tarirten Platintiegel, wägt, zieht das Aschengewicht der Filter ab und erhält so das Gewicht der unlöslichen Salze. Addirt man hierzu das Gewicht der löslichen Salze, so findet man das Gesammtaschengewicht. — 6. Gesammtgehalt an Albuminoïden. Man findet den Gesammtgehalt an Caseïn, Albumin und Lactoproteïn, wenn man vom Trockenextract (2), die Summe der Gehalte an Butter, Milchzucker und Gesammtasche abzieht. Vorausgesetzt, dass man eine 1/10 mg anzeigende Waage anwendet und rasch arbeitet, giebt diese Schnellmethode Resultate, welche vorzüglich mit Controlanalysen nach den klassischen Methoden übereinstimmen.

Ueber die Veränderlichkeit der Milchtrockensubstanz und deren Wert für die Beurteilung der Marktmilch; von A. Reinsch und H. Lührig[1]). Die Verff. haben über diesen Gegenstand eine grosse Reihe von Versuchen ausgeführt, woraus hervorgeht, dass die Milch unzweifelhaft von Tag zu Tag eine Abnahme an Trockensubstanz erfährt, während das specifische Gewicht sich auffallender Weise fast garnicht verändert. Aus letzteren Umstand ergiebt sich, dass der aus der Fleischmannschen Formel berechnete Gehalt im Gegensatz zu dem gewichtsanalytisch gefundenen stets derselbe bleibt und die Verff. empfehlen deshalb, zur Ermittlung eine Verfälschung der Milch lediglich die aus dem specifischen Gewicht und dem Fettgehalt nach der Fleischmannschen Formel berechneten Werte zu Grunde zu legen. Die Zahlen der gewichtsanalytischen Bestimmung können namentlich dann zu ganz falschen Schlüssen führen, wenn nicht auch gleichzeitig die Bestimmung des spec. Gewichtes des Serums ausgeführt wird. Die

1) Zeitschr. f. Unters. d. Nahr. u. Genussm. 1900, 521.

gewichtsanalytische Bestimmung der Trockensubstanz ist aber deshalb nicht überflüssig, sondern bietet eine sehr gute Controlle dafür, dass spec. Gewicht und Fettgehalt richtig bestimmt sind. Bei grösseren Differenzen zwischen gefundener und berechneter Trockensubstanz soll man aber stets nur die letztere zu Grunde legen, da nur sie allein Aufschluss über den wirklichen Trockensubstanzgehalt der ursprünglichen Milch giebt. Die früher vielfach übliche Methode der Berechnung des Fettgehaltes aus dem spec. Gewicht und der Trockensubstanz ist dagegen entschieden zu verwerfen. Die wichtigste Grundlage zur Feststellung einer Verfälschung auf Wasser ist aber die Bestimmung des spec. Gewichtes des Serums, welches man am einfachsten durch Gerinnenlassen der Milch im Brutschrank erhält. Verff. lassen die Milch fest verschlossen über Nacht im Brutschrank stehen.

Zur gewichtsanalytischen Bestimmung der Trockensubstanz in Milch benutzt man nach Lührig[1]) einen flachen Porzellantiegeldeckel, dessen Griff entfernt ist, von 3 bis 4 cm Durchmesser. Man lässt aus einer entsprechenden Pipette 2,5 cc Milch darauf fliessen und ermittelt rasch das Gewicht der Milch. Dann wird der Deckel nach Zusatz einiger Tropfen Alkohol im Wassertrockenschrank 3 bis 4 Stunden getrocknet. Die Methode giebt der Sandmethode sehr nahestehende Resultate, bessere als im Soxhlet-Trockenschrank.

Schlegel[2]) hat schon seit Jahren bei *Milchuntersuchungen* die Beobachtung gemacht, dass die specifischen Gewichte normaler Milch, und zwar sowohl von Mischmilch, als auch von der Milch einzelner Kühe, nicht unter die allgemein angenommene unterste Grenze 1,0280 heruntergehen, während dagegen die oberste Grenze 1,0340 nicht selten sehr weit überschritten wird. Als niedrigster Fettgehalt der Milch einzelner Kühe ist 2,0 und als niedrigster Nichtfettgehalt 8,0 % gefunden worden.

Der Werth des Lactodensimeters, der nach einem Hamburger Polizeibericht leicht überschätzt werden konnte, wurde durch Th. Schuhmacher[3]) an der Hand von vergleichenden Analysenzahlen eingehend beleuchtet und, wie zu erwarten stand, nur bedingungsweise anerkannt. „Allen wirklichen Fachleuten, sagt Verf., ist längst bekannt, dass eine polizeiliche Vorprüfung mit dem Lactodensimeter allein den Zweck der Milchcontrole durchaus nicht erreicht, da die Mehrzahl der gefälschten Milchproben diese Prüfung unbeanstandet passirt, dass sogar diese polizeiliche Vorprüfung zu der raffinirteren, kombinirten Fälschung (Entrahmung und gleichzeitiger Wasserzusatz) auffordert. Bei der Schnelligkeit und dadurch möglichen Billigkeit der quantitativen Bestimmung des Fettgehaltes der Milch mittelst der Gerber'schen Centrifuge dürfte es durchaus am Platze sein, die Auswahl der verdächtigen Proben durch einen Sachverständigen vornehmen zu lassen."

1) Chem. Ztg. 1900, Rep. 208. 2) Ebenda 1899, S. 631.
3) Pharm. Ztg. 1900, 26.

Zur Bestimmung des Fettes in der Milch empfiehlt Léze[1]) das von Fouard verbesserte Verfahren von Ramschen, welches schnelle und exacte Resultate geben soll. In einem Glascylinder mit Kugelansatz von 50 bis 60 cc Inhalt, der in ganze cc und auf 2 bis 3 cc in $^1/_{10}$ cc getheilt ist, werden 36 cc Milch mit 10 cc einer Mischung aus 8 g Aetzkali, 10 cc Ammoniak, 55 cc Alkohol und 15 ccm Amylalkohol gemischt und in ein kochendes Wasserbad eingesetzt. Um die Vereinigung der Fettkügelchen zu beschleunigen, dreht man den Apparat öfters zwischen den Fingern. Nach 12 Minuten ist sie meist erfolgt und man drängt durch heisses Wasser das Fett in den getheilten Hals, stellt den Apparat in Wasser von 40° C. Wärme und liest ab. Da bei 40° C. das Butterfett das spec. Gewicht 0,9 hat, so findet man den Fettgehalt durch Multiplication der abgelesenen Zahl mit 0,9.

Vergleichende Milchfett-Bestimmungen nach „Gerber“ und „Wollny“ sind im Milchwirthschaftl. Institut in Wreschen ausgeführt worden. Die Ergebnisse lassen erkennen, dass die Uebereinstimmung in dem Fettgehalt der einzelnen Proben eine recht befriedigende ist und das die mittlere Zahl bei Vollmilch fast absolut übereinstimmt. Die grössten Abweichungen betrugen + 0,162 und 0,16 %. Bei der Buttermilch stellte sich die mittlere Abweichung auf + 0,078 %[2]).

Zur Bestimmung des Fettgehaltes der Milch und des Käses empfiehlt Lindet[3]) einen einfachen Apparat. Die hierbei angewendete Methode beruht auf der Löslichkeit des Caseïns in einer concentrirten Resorcinlösung. 100 cc einer wässrigen Resorcinlösung (1+1) lösen bei 15° C. bis zu 23 % Caseïn. Beim Verdünnen der Lösung scheidet sich das Caseïn flockig in entsprechenden Mengen wieder aus. Dies geschieht besonders beim Erhitzen der Milch im Wasserbade, wobei das Fett an die Oberfläche steigt. Die Trennung des Fettes wird beschleunigt, wenn man die Milch ganz schwach alkalisch macht und beim Beginnen des Erwärmens stark, später schwach schüttelt, bis sich ein Theil des Fettes an der Oberfläche gesammelt hat. Vortheilhaft ist es auch, wenn man der zu prüfenden Milch Anilinviolett oder Fuchsinroth zusetzt. Es färbt sich dann nur die untere, wässrige Flüssigkeit. Zur Ausführung der Bestimmungen, bezüglich deren Einzelheiten auf die Originalarbeit verwiesen werden muss, bedient sich Verfasser eines cylindrischen Glasgefässes von 15 bezw. 18—20 cc Inhalt (je nachdem man Milch oder Käse untersucht), dessen eines Ende durch einen Gummipfropfen verschlossen ist, durch dessen Bohrung ein Glasstab hindurchgeht. Das andere Ende des Glasgefässes läuft in eine enge, offene, mit Graduirung versehene Röhre aus.

Ueber den Werth des Marchand'schen Lactobutyrometers zur Bestimmung des Fettgehaltes der Milch; von F. Utz[4]). Verf. theilt

1) Chem. Ztg. 1899, Rep. 372. 2) Jahresbericht des Instituts.
3) Journ. de Pharm. et Chim. 1900, 368).
4) Pharm. Ztg. 1900, S. 749.

eine Reihe von Milchanalysen mittelst des Marchand'schen Lactobutyrometers mit, aus denen hervorgeht, dass die erhaltenen Resultate sehr ungenau sind und meist weit hinter den Befunden der Gewichtsanalyse zurückbleiben.

Wie enorm der *Fettgehalt der Milch* einzelner Kühe ein und desselben Stalles schwanken kann, zeigte G. Ambühl[1]). Von zwei Kühen gab die eine bei der Stallprobe Milch mit 5,3, die andere mit 2,3 % Fett.

Die Prüfung der Kindermilch im Kaiserin Friedrich-Krankenhause zu Berlin geschieht nach Ad. Baginsky und Sommerfeld[2]) einmal durch die üblichen chemischen und bacteriologischen Untersuchungen, dann werden aber noch bestimmt: die Temperatur bei der Einlieferung, die Acidität und der Schmutzgehalt. Die Temperatur der Milch darf 10° C. nicht überschreiten, sonst war letztere nicht gut gekühlt. Der Säuregehalt der Milch wird in einer den Kannen entnommenen Probe bestimmt und in einer Probe, die eine Stunde bei 37° C. im Brutschrank gestanden hat. Zeigen sich zwischen beiden Proben Differenzen, so wird die Milch als nicht frisch beanstandet. Der Schmutzgehalt der Milch wird in einem von Sommerfeld in Anlehnung an die Renck-Stutzer'sche Methode konstruirten Apparate festgestellt. Derselbe besteht aus einem etwa $1^1/_2$ L fassenden, mit Stopfen verschliessbarem, birnförmigem Gefässe, das nach unten in ein angeschliffenes, abnehmbares, sehr kleines Ansatzgefäss endigt und kurz über dem Ansatz eine seitliche Ausflussröhre mit Hahn trägt. Der Apparat wird mit einer abgemessenen Menge Milch gefüllt, zwei Stunden beiseite gestellt, darauf die Milch durch den seitlichen Hahn abgelassen, der Ansatz abgenommen und der darin befindliche Schmutz in ein Becherglas gespült, auf dem Filter gesammelt, gut ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Gute Säuglingsmilch enthält keine wägbaren Mengen von Schmutz. — Anstatt des hier verwendeten birnförmigen Gefässes benutzt O. Bach[3]) *zur Schmutzbestimmung in der Milch* ein cylindrisches Gefäss, welches die Schmutztheilchen bedeutend schneller und besser absetzen lässt. Der Schmutz wird bei diesem Apparate in einem mit etwa 2—3 cc Wasser beschickten Reagensglase aufgefangen. Um das Gerinnen der Milch zu verhüten und um ein schnelleres Abstehen des Schmutzes zu bewirken, empfiehlt Bach der Milch etwas conc. Ammoniak zuzusetzen. Mittelst dieses Verfahrens wurden in der Handelsmilch in Mainz von Bach 3—42 mg Schmutz im Liter gefunden. Der am häufigsten vorkommende Gehalt betrug etwa 10 mg. Bach bezeichnet diese Menge als sehr hoch.

Zur Ermittlung des Schmutzgehaltes der Milch bedienen sich Bohrisch und Beythien[4]) mit Vortheil eines Verfahrens, welches sich an die Methoden von Renk und Stutzer anlehnt.

1) Chem. Ztg. 1899, S. 670.
2) Ztschr. f. Krankenpflege 1900, S. 61.
3) Ztschr. f. Unters. d. Nahr. u. Genussm. 1900, 819 (Abbldg).
4) Ztschr. f. Unters. d. Nahrungsm. 1900, Nr. 5.

10 je 1 l Milch enthaltende Flaschen wurden gehörig umgeschüttelt und dann über ihren Hals das weitere Ende eines Gummisaugers, der an der Spitze abgeschnitten war, gestülpt. Nun wurde ein Schraubenquetschhahn über den Gummisauger geschoben und das abgeschnittene Ende mit einem Reagensglase aus starkem Glas verbunden. Nachdem alle 10 Flaschen derart vorbereitet waren, wurden sie umgekehrt auf ein Gestell mit runden Löchern gesetzt, in welche die Hälse der Flaschen passten. Unter öfterem Rotiren der Flaschen liessen Verff. 2 Stunden stehen, wonach sich der Schmutz in den Gläsern angesammelt hatte. Um nun das lästige Filtriren zu vermeiden, wurde der Inhalt der Gläser in Bechergläser gegeben, die in denselben nach dem Decantiren mit Wasser zurückbleibenden Schmutzmengen im Becherglase selbst durch Decantiren mit Alkohol und Aether ausgewaschen und dann mit wenig Alkohol direct in gewogene Porzellantiegel gespült. Der Alkohol wurde auf dem Wasserbade verdunstet und der Tiegel getrocknet und gewogen. Gesetzmässige Beziehungen zwischen Schmutzgehalt, Säuregrad und Keimzahl haben sich nicht auffinden lassen. Da insbesondere die höheren Temperaturen in erster Linie das Bakterienwachsthum begünstigen, so sind die im Sommer ermittelten Keimzahlen wesentlich, etwa um das Vierfache, höher als die im Winter gefundenen, trotzdem der Schmutzgehalt erheblich niedriger und der Säuregehalt im Sommer und Winter nahezu der gleiche war.

Die volumetrische Bestimmung des Milchschmutzes führt Alb. Schlicht[1]) in folgender Weise aus: Die Milch wird in Röhren, die reichlich 50 cc aufnehmen und sich in grade Röhrchen verjüngen, in welchen 0,25 cc in 50 Th. von je 0,005 cc getheilt sind, 5 Minuten lang mit 38—40 Umdrehungen in der Minute mittelst der Centrifuge von Dierks und Moellmann ausgeschleudert. Das Sediment, dessen Volumen leicht abgelesen und auf 1 l umgerechnet werden kann, besteht aus einer oberen hellen Schicht (Epithelien) und einer unteren dunkeln (Staub und Koth).

Als fremde Farbstoffe in der Milch beobachtete Alb. E. Leach[2]) in Amerika Karamel, Orlean und Anilinorange. Eine Probe des letzteren bestand aus Orange G und Echtgelb. Zum Nachweise dieser Zusätze werden 150 cc Milch nach Zusatz von Essigsäure durch Wärme coagulirt. In das Gerinnsel gehen Orlean und Anilinorange vollständig, Karamel theilweise über. Man presst das Coagulum ab, übergiesst es, falls es gefärbt ist, mit Aether und lässt unter öfterem Umschütteln stehen, bis das Fett extrahirt ist. Orlean geht in den Aether über; der Verdunstungsrückstand desselben wird mit Natronlauge alkalisch gemacht und auf ein kleines feuchtes Filter gebracht. Bei Gegenwart von Orlean färbt sich dasselbe, durch Behandlung mit Stannochlorid kann dann die Rosenrothfärbung erzeugt werden. Beim Schütteln

1) Ztschr. für Unters. d. Nahrungsm. 1900, 343.
2) Journ. Amer. Chem. Soc. 1900, S. 207; d. Chem. Ztg. 1900, Rep. 128.

des entfetteten Coagulums mit Salzssäure geht in letztere Karamel mit anfangs brauner, allmählich in blau übergehender Farbe über, während die Farbe des Rückstandes unverändert bleibt. Die Anwesenheit des Karamels muss aber noch durch die bekannten Reactionen bestätigt werden. Bei Gegenwart von Anilinorange färbt sich dagegen das Coagulum sofort rosenroth.

Zum Nachweis der Salpetersäure in mit Wasser verfälschter Milch empfiehlt F. Utz[1]) die von R. Cimmino[2]) vorgeschlagene Modification der Diphenylaminprobe. Mit Hilfe dieser Methode konnte Verf. noch in dem Serum einer mit 10 % nitrathaltigem Brunnenwasser versetzten Milch deutlich Salpetersäure nachweisen. Verf. macht ferner darauf aufmerksam, dass bei längerem Stehen der Milch die Salpetersäure verschwinden kann, vielleicht durch die Thätigkeit von Bacterien. Es empfiehlt sich deshalb, das Serum nicht durch längeres Stehenlassen zu gewinnen, sondern die Milch durch Zusatz von Essigsäure und Erwärmen auf 70° zur Gerinnung zu bringen.

Zum Nachweis von Natriummono- und -bicarbonat in der Milch und im Wasser, der bei der amphoteren Reaction der Milch direct meist nicht gelingt, schlägt P. Süss[3]) eine alkoholische 0,2 %ige Alizarinlösung vor, von welcher 5—10 cc zu 100 cc Milch zugesetzt werden. Bei einem Procentgehalt von 0,1 g der genannten Salze tritt alsdann eine deutliche Rosafärbung ein, die sogar bei Vorhandensein noch geringerer Mengen deutlich sichtbar ist, wenn man zum Vergleich eine nicht carbonathaltige Milch, der man die gleiche Menge Alizarinlösung zugesetzt hat, heranzieht. Eine ganz ähnliche Färbung giebt die Alizarinlösung mit Brunnenwasser und erscheint deshalb als ein einfaches Mittel zur schnellen Unterscheidung des Brunnenwassers von destillirtem, in welch' letzterem das Reagens nur eine Gelbfärbung hervorruft. Verf. hatte in beiden Fällen Versuche mit der zu diesen Zwecken schon gebräuchlichen Rosolsäurelösung gemacht, aber keine so in die Augen fallenden Unterschiede wie mit Alizarinlösung erhalten.

Die neue Reaction auf Formaldehyd in Milch von Leonard und Smith[4]), nach welcher Milch, die Formaldehyd enthält, mit concentrirter Salzsäure erhitzt, Violettfärbung giebt, ist nach C. Amthor[5]) unbrauchbar, denn jede Milch giebt, auch bei Abwesenheit von Borsäure oder Formaldehyd, beim Erhitzen mit starker Salzsäure (1,19 spec. Gew.) eine rothviolette Färbung. Es liegt hier eine Reaction der Eiweiskörper vor, die bei Gegenwart von Zucker (Rohr-, Milchzucker, Dextrose etc.) durch Erhitzen mit Salzsäure rothviolette bis violette Färbung geben.

Eine neue, sehr empfindliche Reaction zum Nachweise des Formaldehyds und des Milchzuckers in der Milch; von E. Riegler[6]).

1) Pharm. Ztg. 1900, 229. 2) dies. Bericht 1899, 659.
3) Pharm. Centralh. 1900, 32. 4) dies. Bericht 1899, 574.
5) Ztschr. f. Unters. der Nahr.- und Genussm. 1900, S. 233.
6) Pharm. Centralh. 1900, 769.

Die Reaction beruht auf der Eigenschaft des Formaldehyds (wie auch anderer Aldehyde), in verdünnten Lösungen mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natronlauge eine rosa bis rothe Farbe anzunehmen. Die Reaction wird in folgender Weise ausgeführt: In ein Probirglas von 2 cm Weite bringt man ungefähr 2 cc Milch, 2 cc Wasser und eine kleine Messerspitze (etwa 0,1 g) weisses, krystallisirtes, salzsaures Phenylhydrazin; man schüttelt, bis das letztere sich vollständig gelöst hat und lässt nun 10 cc einer 10 %igen Natronlauge einfliessen; hierauf schüttelt man die Mischung etwa eine halbe Minute durch. Ist die Menge Formaldehyd einigermaassen gross, so wird schon während des Schüttelns der Inhalt des Probirglases schön rosa gefärbt; sind die Aldehydmengen aber sehr klein, so muss man einige Minuten warten, bis die Flüssigkeit roth gefärbt wird. Normale Milch giebt selbst nach zwei Stunden mittelst obiger Reaction keine Färbung. Beim Erwärmen und Zusatz von Natriumacetat tritt diese Reaction auch durch die Gegenwart von Milchzucker ein, da dieser dann auch als Aldehyd fungirt.

Nachweis der Salicylsäure in der Milch. Veranlasst durch die von Langkopf mitgetheilte Beobachtung über die Störung der Eisenchloridreaction der Salicylsäure durch die Gegenwart der Citronensäure hat P. Süss[1]) die Frage zu beantworten gesucht, ob diese Voraussetzungen auch für den Salicylsäurenachweis in der Milch, welche 0,17—0,2 % Citronensäure enthält, zutreffen. Er fand, dass die Farbenerscheinung mit Eisenchlorid sehr wohl gelingt, wenn man das abgeschiedene Serum der Milch tropfenweise durch eine 50 cc hohe Aetherschicht fallen lässt, letzteren abhebert und dann möglichst verdunstet und zum Rückstand 10 cc Wasser hinzusetzt. 1—2 Tropfen verdünnte Eisenchloridlösung bringen nunmehr noch eine deutliche Violettfärbung hervor, wenn der Salicylsäuregehalt in 100 cc Milch nicht unter 0,005 g betrug.

Ueber die Untersuchung saurer Milch machten Droop-Richmond und Harrison[2]) folgende Mittheilungen: Zur Bestimmung des specifischen Gewichtes der sauren Milch benutzen sie eine Modification der Weibull'schen Methode. Zu je 100 cc der sauren Milch werden 5 cc starkes Ammoniak zugesetzt, und das specifische Gewicht wird durch eine Constante corrigirt, welche durch Zusatz von 5 cc Ammoniak zu 100 cc frischer Milch erhalten worden ist. Diese schwankt von 0,0065 bis 0,0070 bei verschiedenen Ammoniakproben. Ferner bestimmten sie den Punkt, bei welchem Milch als sauer angesehen werden kann, und das Säuerungsverhältniss bei Gegenwart und Abwesenheit von Conservirungsmitteln. Hierbei konnten die Verff. die Angaben von Stokes, dass Milch, welche eine Acidität von 0,3 % Milchsäure (33°) beinahe erreicht hat, beim Kochen gerinnt, und dass Milch von 0,396 % Milchsäure (44°) sauer schmeckt, genau bestätigen.

---

1) Pharm. Centralh. 1900, 487.   2) Chem. Ztg. 1900, Rep. 148.

Frische Milch besitzt einen Säuregrad von 20°. Die Acidität ist sicher nicht nur der Milchsäure zuzuschreiben, in frischer Milch rührt sie auch von ein- und zweibasischen Phosphaten her. Wahrscheinlich ist auch noch eine viel schwächere Säure, vielleicht Kohlensäure mit betheiligt. Die Verff. glauben, dass das Gerinnen der Milch bei Siedetemperatur durch Coagulation des Eiweiss veranlasst wird, indem hierdurch das Gleichgewicht zwischen Säuren und Basen gestört wird. Von Conservirungsmitteln wurden Formaldehyd und Borax mit Borsäure benutzt. Das Sauerwerden von mit Formaldehyd versetzter Milch ist bedeutender, als bei gewöhnlicher Milch, wenn es einmal zum Sauerwerden kommt. Bei Borsäure konnte dies nicht beobachtet werden. Bei höherer Temperatur (26 bis 27° C.) sind Conservirungsmittel nutzlos oder müssen in grösserer Menge verwendet werden.

Einen *Gährapparat zur Prüfung der Milch auf ihre Brauchbarkeit zur Käsefabrication* hat Epstein[1]) construirt. Der Apparat ist von Dr. Peters und Rost in Berlin zu beziehen.

Eine practische Methode, um Kuhmilch leichter verdaulich zu machen, (Pegmin); von v. Dungern[2]). Der wesentlichste Unterschied zwischen Kuhmilch und Muttermilch für die Kinderernährung besteht darin, dass die Kuhmilch mit Magensaft derbe, grobe Gerinnsel liefert, welche dem Eindringen der Verdauungssäfte länger Widerstand leisten, als die feinen flockigen Niederschläge der Menschenmilch. Die grossen Caseïngerinnsel bleiben länger unverdaut im Magen und Darm liegen und geben zum Entstehen von Verdauungserkrankungen Veranlassung. Die schädliche klumpenförmige Gerinnung des Kuhcaseïns im Magen des Säuglings kann nun aber in der einfachsten Weise vermieden werden. Man erwärmt die abgekochte Kuhmilch vor dem Gebrauche wie gewöhnlich auf Körpertemperatur und bringt sie nun mit Labferment zur Gerinnung. Das Gerinnsel kann dann durch Schütteln oder Quirlen fein zertheilt werden. Die so behandelte Milch unterscheidet sich in Geschmack und Aussehen nur wenig von der gewöhnlichen Kuhmilch, wird von den Kindern gern genommen und gut vertragen. Es empfiehlt sich natürlich das Lab für die Praxis in bestimmter Menge zu verwenden. Die Höchster Farbwerke beabsichtigen ein geeignetes Präparat unter dem Namen „Pegmin“ mit Gebrauchsanweisung in den Handel zu bringen.

Ueber Milchsterilisation. Die Leistungen verschiedener Methoden der Milchsterilisirung hat A. Winter[3]) geprüft. Das Ergebniss wurde an der Veränderung der Proben im Brutofen gemessen. Es zeigte sich, dass fractionirte Sterilisation nicht mehr erreicht als einfache, wenn auf diese nur eine jener entsprechende Zeit verwandt wird; zu lange jedoch darf wegen bei längerer Erhitzung eintretender Karamelbildung nicht gekocht werden. Die fractionirte Sterilisation ist zudem umständlich für die Praxis. Die beste Methode ist secundenlange Erhitzung auf 125 bis 130° im Glycerinbade. Da auch diese in der Praxis nicht anwendbar ist, so empfiehlt Winter einmalige Erhitzung auf 100,75—102° mindestens 20, höchstens 30 Minuten lang. Milch, die länger als einen Tag aufgehoben oder verschickt werden soll,

1) Pharm. Ztg. 1900. 942. 2) Münch. med. Wchschr. 1900, S. 1661.
3) Jahrbuch f. Kinderheilkunde LI, d. Therap. d. Gegenw. 1900. S. 325.

ist schnell zu kühlen, möglichst unter 15° aufzubewahren resp. in schlechte Wärmeleiter zu packen. Die Unmöglichkeit dauernder Sterilisation beruht auf der Anwesenheit sporentragender Mesentericus-Arten. Für bestimmte und ausreichende Zeit ist man jedoch im Stande, durch Erhitzen und folgendes Kühlen ein Resultat zu erhalten, welches die Vortheile einer wirklichen Sterilisation bietet. Wie Flügge s. Z. nachweisen konnte, keimen die in der Milch vorkommenden sehr widerstandsfähigen Keime bei einer Temperatur unter 20° in der Regel sehr langsam aus. Die sterilisirte Milch muss daher möglichst kühl aufbewahrt werden. Nun ist 1894 von Frickenhaus zum Warmhalten der Milch für die Nacht und die Reise ein Milchthermophor empfohlen worden, in dem die Milch bis zu 10 Stunden eine die menschliche Körpertemperatur überschreitende Temperatur bewahrt. Wie Dunbar und W. Dreyer[1]) fanden, erfolgt in dem Thermophor eine Vermehrung des Bacteriengehalts der Rohmilch innerhalb zehn Stunden nicht, ja der weitaus grösste Theil der in der Milch vorhandenen Mikroorganismen geht sogar innerhalb 3—4 Stunden im Thermophor zu Grunde, nur die Dauerformen scheinen im Stande zu sein, einer so langen Einwirkung des Thermophors zu widerstehen. Ebenso verhält sich pasteurisirte Milch im Thermophor. Eine Zersetzung oder eine nachtheilige Veränderung im Thermophor ist innerhalb 10 Stunden nicht zu befürchten. Verff. empfehlen infolgedessen den Apparat warm.

Die Bacterien der sogenannten sterilisirten Milch des Handels, ihre biologischen Eigenschaften und ihre Beziehungen zu den Magendarmkrankheiten der Säuglinge, mit besonderer Berücksichtigung der giftigen peptonisirenden Bacterien Flügge's, so lautet der Titel einer sehr ausführlichen Arbeit von A. Weber[2]), welcher kurz die folgenden allgemein interessanten Thatsachen entnommen seien: Die bisher gebräuchlichen Milchsterilisirungsverfahren sind nicht im Stande, mit absoluter Sicherheit keimfreie Milch zu liefern. Bei der Prüfung solcher sterilisirten Milch ist die Alkoholprobe der Kochprobe vorzuziehen. Die anaëroben Bacterien spielten in den untersuchten Proben sterilisirter Milch des Handels keine grosse Rolle. Sie werden offenbar durch jedes eingreifendere Sterilisirungsverfahren abgetödtet. Von den aëroben Bacterien haben Thermophilen wegen ihrer Eigenschaft, nur bei höherer Temperatur zu wachsen, für die Praxis ebenfalls keine grosse Bedeutung; dagegen können sie bei bacteriologischen Milchuntersuchungen zu Fehlschlüssen führen, indem die durch thermophile Bacterien zersetzte Milch beim Culturverfahren sich scheinbar als keimfrei erweist. Ein solcher Irrthum ist vor Allem möglich bei Verwendung von Gelatine als Nährboden. Die aus der sterilisirten Milch isolirten aëroben Bacterien haben alle die Fähigkeit, das Caseïn zu peptonisiren. Diese peptonisirenden

1) Dtsch. med. Wochschr. 1900, 413.
2) Arbtn. aus d. Kaiserl. Ges.-Amt 17. Bd., 108.

Bacterien der Kuhmilch sind zum Theil auch im Stande, die sterilisirte Milch faulig zu zersetzen und Schwefelwasserstoff in derselben zu bilden, doch ist Vorbedingung für die Schwefelwasserstoffbildung in Milch die Peptonisirung des Caseïn. Ein Schutzmittel gegen die Fäulniss besitzt die Milch in dem Milchzucker, freilich nur insofern, als er die Entwicklung der säurebildenden Bacterien begünstigt, welche die Thätigkeit der peptonisirenden Bacterien unterdrücken. Diese Eigenschaft des Milchzuckers kommt in der Rohmilch zur vollen Entfaltung, in der erhitzten und dadurch von den eigentlichen Säurebildern befreiten Milch kommt sie dagegen nicht oder nur in beschränktem Maasse zur Geltung. Infolge dessen können in der erhitzten Milch Bacterien sich entwickeln, die in der Rohmilch nicht aufkommen und die die Milch faulig zersetzen, eine Thatsache, die im Hinblick auf die Säuglingsernährung nicht unbedenklich erscheint, zumal die sogenannte sterilisirte Milch des Handels nicht nur derartigen Zersetzungen ausgesetzt ist, sondern in ihrer besonderen Bacterienflora gradezu die Bedingungen hierfür mitbringt. Die sogenannten giftigen peptonisirenden Bacterien Flügge's kommen auch in der sterilisirten Milch des Handels vor, jedoch wie es scheint, nicht sehr häufig. Sie zeichnen sich durch starke Eiweisszersetzung und kräftige Schwefelwasserstoffbildung aus.

Verfahren zur Herstellung künstlicher steriler Milch. D. R.-P. No. 112687 für Rheinische Nährmittelwerke Aktien-Gesellschaft in Köln a. Rh. und Berlin. Bekanntlich ist die feinflockige Gerinnung, welche die Muttermilch im Magen der Säuglinge zeigt, im Gegensatz zu der Klumpenbildung der Kuhmilch in erster Linie durch das Verhältniss zwischen Albumin und Caseïn bedingt. Alle bis jetzt hergestellten künstlichen Milchpräparate zeigen jedoch beim Zusatz von verdünnter Pepsinsalzlösung diese klumpige, die Verdauung erschwerende Gerinnung. Die Aufgabe des neuen Verfahrens ist nun, eine Milch herzustellen, die, wie die Muttermilch, bei der Einwirkung von Pepsinsalzsäure ein gleichmässig feinflockiges Gerinnsel abscheidet. Ausserdem hatten sämmtliche von der Kuhmilch ausgehende Producte den weiteren Nachtheil, dass sie, um sie in haltbare Präparate zu verwandeln, durch Erhitzung sterilisirt werden mussten. Dadurch werden bekanntlich die Eiweissstoffe in ihrer chemischen und physiologischen Beschaffenheit verändert und schwerer verdaulich gemacht. Auch dieser Uebelstand wird mit dem neuen Verfahren beseitigt. Durch dasselbe wird es nämlich ermöglicht, eine Kunstmilch von jeder gewünschten Zusammensetzung herzustellen, welche ohne Sterilisation durch Erhitzen doch vollkommen steril ist. Dies wird in der Weise erreicht, dass die Kunstmilch durch Mischung ihrer einzelnen Bestandtheile aufgebaut wird und dass die einzelnen Bestandtheile vor dem Mischen sterilisirt werden. Zunächst wird ein Gemisch von Kuhcaseïn und Albumin, vorzugsweise Eialbumin, in dem erforderlichen Verhältniss (zusammen 1 % nach Hoffmann) hergestellt: beide Präparate werden einzeln durch bekannte chemische Mittel, beispielsweise starken Alkohol oder Formaldehyd, sterilisirt. Sodann wird das entsprechende Quantum (4 %) Fett, z. B. Butterfett, welches durch Erhitzen sterilisirt ist, in einer alkalischen Flüssigkeit, z. B. von Aetznatron oder -Kali, die das Eiweiss auflöst, emulgirt und den Eiweissstoffen zugesetzt. Ausserdem werden noch etwa 0,2 % Mineralsubstanzen und das nothwendige Gewichtsverhältniss von Milchzucker (7 %) in Wasser gelöst zugefügt. Vor dem Zusatz sind auch diese Bestandtheile auf bekannte Weise sterilisirt worden. Die Zusammensetzung des Präparates kann je nach dem Alter des Säuglings geändert werden, ausserdem

kann ihnen durch Zusatz geeigneter Mittel, wie Cumarin, Butteräther usw. der charakteristische Geschmack der Milch gegeben werden.

Milchsterilisirung unter Anwendung von Kohlensäure. Bekanntlich nimmt Milch beim Erwärmen bis zur Nähe des Kochpunktes einen eigenthümlichen Geschmack an, welcher ihren Gebrauchswerth bedeutend beeinträchtigt. Man suchte diesen Geschmack durch Entfernung der Luft aus dem Behälter, in welchem die Erwärmung vorgenommen wurde, zu vermeiden, da bei dem Entstehen des Kochgeschmackes der Sauerstoff der Luft eine nicht unwesentliche Rolle spielt. Zu diesem Zweck benutzt Bendixen[1]) neuerdings Kohlensäure. Er sättigt die Milch vor dem Kochen mit Kohlensäure, kocht unter Druck bei 120° und befreit schliesslich die Milch von der Kohlensäure durch Einleiten von steriler Luft. Eine auf diese Weise behandelte Milch bildet keine Haut, wird nicht gefärbt und behält unverändert das Vermögen, Rahm abzusetzen. Die Rolle der Kohlensäure hierbei konnte bisher auf Grundlage der angestellten Versuche mit Sicherheit nicht constatirt werden: deutlich geht aber aus denselben hervor, dass der Ausschluss des Sauerstoffes nur einen Theil des Gesammteffectes ausmacht. D. R.-P. 105351. Niels Bendixen, Kopenhagen.

Versuche über Abtötung der Tuberkelbacillen in Milch; von Morgenroth[2]). Fast jeder, der in letzter Zeit Milch oder Milchproducte auf etwa in ihnen vorhandene Tuberkelbacillen untersucht hat, konnte noch lebende Erreger der Tuberkulose nachweisen, der eine in mehr, der andere in weniger Fällen. Es ist erklärlich, dass diejenige Butter, welche von Bauern in ihrer Häuslichkeit hergestellt und von ihnen selbst auf den Markt gebracht wird, seltener Tuberkelbacillen enthält als die in den Meiereien angefertigte; denn es ist wohl möglich, dass der kleine Kuhstall eines Bauern frei von Tuberkulose ist, während andererseits die Sammelmilch der Meierei, weil sie eben eine Mischmilch von einer Reihe von Gehöften darstellt, viel häufiger Tuberkelbacillen enthalten muss. Angesichts der übereinstimmend bestätigten Thatsache, dass sich Tuberkelbacillen in Milch und Milchproducten nicht selten finden, erscheint es nun befremdend, wie indifferent sich das grosse Publicum dieser Frage gegenüber verhält, obwohl es schon seit mehr als 60 Jahren auf die hier vorliegende Gefahr aufmerksam gemacht wird. Nach des Verf. Erfahrungen muss die Milch, wenn man sämmtliche in ihr etwa vorhandene Tuberkelbazillen abtöten will, länger als 10 Minuten auf 70° C. erhitzt werden, und zwar etwa 30 Minuten; erhitzt man die Milch auf 100° C., so muss diese Temperatur mehrere (3 bis 5) Minuten auf die Milch einwirken. Letzteres erscheint dort um so nöthiger, wo man die erhitzte Milch schnell wieder abkühlt. Auch Temperaturen von 55° C. genügen schliesslich zur Abtötung der Tuberkelbacillen in Milch. Das beweisen Versuche, die Verf. mit Erhitzung von Milch im Thermophor anstellte. Nach dreistündigem Verweilen der Milch im Thermophor waren alle Tuberkelbacillen vernichtet.

Ueber die Gefahr der Uebertragung der Tuberkulose durch Milch und Milchproducte, von Lydia Rabinowitsch[3]).

---

1) Ztschr. f. ges. Kohls.-Ind. 1900, S, 8.
2) Hyg. Rundsch. 1900, S. 865.
3) Dscht. med. Wochenschr. 1900, S. 416.

Ein Beitrag zur Beurtheilung von Milchpräparaten; von W. Caspari[1]), Weissenfeld hatte vor einiger Zeit über den Bacteriengehalt einiger Milchpräparate vergleichende Untersuchungen angestellt und kam zu dem Ergebniss, dass einzelne Präparate infolge ihres enormen Bacteriengehaltes nicht als indifferente Stoffe anzusehen seien. Gegen diese Beurtheilung derartiger Nährpräparate wendet sich Caspari, der sich der Ansicht Blochs anschliesst, nach welcher die Güte, der Werth und die Brauchbarkeit eines Nährmittels nicht nach der Zahl der in ihm enthaltenen Keime mit bemessen werden kann, es ist nur zu verlangen, dass solche Präparate frei von pathogenen Keimen seien. Die vergleichende Verwendung der Keimzählung für die Beurtheilung von Nahrungsmitteln ist vollständig bedeutungslos, wie die Versuche von Weissenfeld und Bloch zeigen; ersterer fand die Nutrose steril, letzterer konnte nach 40 Stunden keine Zählung der Keime vornehmen wegen des immensen Wachsthums derselben. Caspari hat infolge dieser Erwägungen das Plasmon auf Tuberkelbacillen untersucht; das Ergebniss war ein negatives.

Zur Bestimmung von Rohrzucker neben Milchzucker in der condensirten Milch ist nach den Vereinbarungen zur einheitlichen Untersuchung und Beurtheilung von Nahrungs- und Genussmitteln u. s. w., Heft II, Seite 93, nach der Vorschrift in der Anlage zur Bekanntmachung des Reichskanzlers vom 8. November 1877, betr. Aenderung der Ausführungsbestimmungen zum Deutschen Zuckersteuergesetz, zu verfahren. Es werden nach der angezogenen, nicht leicht zugänglichen Anlage zum Zuckersteuergesetz 100 g der condensirten Milchprobe abgewogen, mit Wasser in einem 500 cc-Kolben zu einer leicht flüssigen Masse angerührt, mit 20 cc Bleiessig versetzt, zur Marke aufgefüllt, durchgeschüttelt und filtrirt. Von diesem Filtrate werden 75 cc in einen 100 cc-Kolben gebracht, mit etwas Thonerdebrei versetzt, aufgefüllt, filtrirt und direct polarisirt. Weitere 75 cc des obigen Filtrates werden mit 5 cc Salzsäure vom spec. Gewicht 1,19 versetzt und 10 Minuten auf 60 bis 70° C. erwärmt, nach dem Abkühlen auf 100 cc aufgefüllt, filtrirt und die Inversionspolarisation für 20° C. bestimmt. Die vom Rohrzucker stammende directe Polarisation x berechnet sich nach der Gleichung: $x = \frac{1,016 . P - I_{20}}{1,3426}$ P = directe Polarisation. I_{20} = Inversionspolarisation bei 20° C. Durch Multiplication von x mit 0,26048 erhält man den Procentgehalt der verdünnten Lösung an Rohrzucker. Da diese 15 g der condensirten Milch entspricht, wird deren procentischer Zuckergehalt durch Multiplication mit 6,667 erhalten. Dieses Endresultat muss jedoch nach den Untersuchungsergebnissen noch mit 0,962 multiplicirt werden[2]).

Die Methoden zur *Bestimmung des Rohrzuckers in condensirter*

1) Berl. klin. Wochenschr. 1900, S. 749.
2) Pharm. Centralb. 1900· 114.

Milch haben Grünhut und Riiber[1]) einer vergleichenden Prüfung unterworfen. Die Ermittelung desselben aus der Zunahme des Reductionsvermögens nach der Inversion, giebt unbefriedigende Resultate, da die Concentration und Kochdauer der Zuckerlösung bei der Milchzucker- und Invertzuckerbestimmung ganz verschieden ist. Das Kjeldahlsche Verfahren, welches diese Fehler vermeidet, wobei das Reductionsvermögen gegen 15 cc Fehlingscher Lösung und dann mit einer vielfachen Menge der Zuckerlösung gegen 50 oder 100 cc Fehlingscher Lösung bestimmt wird, liefert ganz falsche Resultate. Die Methode, den Rohrzucker aus der directen Polarisation zu bestimmen nach Abzug des Polarisationswerthes für Milchzucker, der vorher mit Fehlingscher Lösung ermittelt worden ist, liefert keine besonders genauen Resultate, da die Milchzuckerbestimmung mit Kupferlösung bei Gegenwart von Rohrzucker nicht genau ist. Die besten Resultate liefert die Ermittelung der Polarisation vor und nach der Inversion, wobei jedoch der durch Fällungsmittel verursachte Volumfehler zu berücksichtigen und bei genau gleicher Temperatur zu polarisiren ist. Verfasser benutzen die vom Bundesrathe vorgeschriebene Methode (siehe oben). Bei dieser wird der Volumfehler durch Multiplication des Resultates mit 0,962 berücksichtigt, was aber, ebenso wie die angegebene Clerget'sche Formel, nur für Präparate von bestimmter Zusammensetzung genau richtig ist. Verfasser benutzen zur Correctur des Volumfehlers die Methode der doppelten Verdünnung, wobei der Polarisationswerth der nach Vorschrift hergestellten Zuckerlösung vor der Inversion und die Polarisation einer zweiten Zuckerlösung, welche 100 g condensirte Milch und 20 cc Bleiessig in 1000 cc enthält, von der ebenfalls 75 cc nach Zusatz derselben Menge Thonerdebrei auf 100 cc aufgefüllt werden. Beträgt die Polarisation der ersten Lösung a, die der zweiten b und sei das Volumen des Niederschlages x, so erhält man die Gleichung

$$\frac{1000 - x}{500 - x} = \frac{a}{b}$$

und das Volumen der zur Rohrzuckerbestimmung hergestellten Lösung beträgt 500 — x. Die dem Rohrzucker entsprechende Polarisation erhält man am besten nach der Herzfeldschen Formel:

$$z = \frac{(P - I)\,100}{131{,}84 - 0{,}057}$$

Vegetabilische Milch „Choclon". In der argentinischen Republik wird aus den Samen einer Maispflanze „Choclo" ein wässeriges Extract gewonnen, dessen Nährwerth noch den der Frauenmilch übertreffen soll. Nach den Untersuchungen von Andrès y Flobet[2]) enthalten 100 Theile dieser vegetabilischen Milch: Wasser 46,51, Stärke 29,25, Proteïnstoffe 8,87, Lactose 8,33, Cellulose 4,14, Fette 1,89, Salze 0,01. Der Gehalt an Proteïnstoffen ist also höher, der Fettgehalt geringer als derjenige der Frauenmilch.

Ein Nährmittel aus Molke. Die Verarbeitung der Molke zu einem Nährmittel geschieht nach Frhr. v. Mering nach folgendem Verfahren. 10 L Molke werden mit 2 L Milch gemischt, das Gemisch zum Kochen er-

1) Chem. Ztg. 1900, Rep. 40. 2) Les nouv. Remèd. 1900, 138.

bitzt, dann im Vacuum zur Syrupconsistenz eingedampft und im Vacuum-Trockenschrank vollends entwässert und gepulvert. Durch kurzes Erhitzen auf 100° kann das Präparat geröstet werden, wodurch der Geschmack modificirt und die Haltbarkeit erhöht wird. Durch den Zusatz von Milch wird die Gerinnung des Molkeneiweisses verhindert. D. R. P.

Milchpulver „Ideal“ und Gwintschewski's Milchpulver haben nach Kuleschi und Bjalobrsheski[1]) folgende Zusammensetzung:

	„Ideal“	Gwintschewski
Wasser	2,15	4,82
Fett	8,62	0,42
Eiweiss	11,15	5,61!
„ wasserlöslich	6,48	0,25!
Kohlehydrate	75,32	85,46
Cellulose	0,29	0,43
Stickstoffh. Körper (nicht Eiweiss)	0,54	4,06!
Wasserlösl. Stoffe . .	48,12	34,67
Asche	2,57	0,32!

Das Milchpulver „Ideal“ von M. Streckaisen (Schweiz) kommt in seiner Zusammensetzung vergleichsweise dem Nestle'schen Kindermehle sehr nahe, das Gwintschewskische Präparat (aus Kiew), hat auf die Bezeichnung „Milchpulver keinen Anspruch.

Käse.

Nachweis von Margarine im Käse; von G. Fascetti u. F. Gighi[2]). Verff. schlagen für den Nachweis von Margarine im Käse folgendes Verfahren vor: 50—200 g Käse werden von der Kruste befreit und, sofern es sich um Weichkäse handelt, mit Sand durchknetet, oder bei Hartkäsen nach dem Zerreiben mit Sand vermischt. Dieses Gemisch mit Sand zerreibt man in einem Mörser unter Hinzufügen von Wasser von 30—35° zu einer gleichmässigen Masse, wodurch das Kaseïn aufquillt und das Fett freigemacht wird. Sobald die Butterbildung in dem Mörser begonnen hat, giebt man die Masse in einen $^1/_2$ Liter-Kolben und fügt die $2^1/_2$ fache Menge des Volumens des Käses an Wasser von 20° hinzu. Nach fünf Minuten langem Schütteln setzt sich die Butter an der Oberfläche der Masse in Form von Fettkügelchen ab, welche sich bei leichtem Schütteln vereinigen lassen. Darauf fügt man kaltes Wasser hinzu, bis die Fettmasse in den Hals der Flasche steigt, sodass man sie mit einem Löffel abschöpfen kann. Die Fettmasse wäscht man mehrmals mit Wasser. Das letztere wird durch Kneten entfernt, und das Fett in leichtsiedendem Petrolaether (unter 50°) oder Aether gelöst. Die Lösung wird in einen graduirten Cylinder gebracht, wo sich das Kaseïn nach 2 stündigem Stehen zu Boden setzt. Darauf werden 100—150 cc der Lösung dekanthirt oder nöthigenfalls filtrirt und im Wasserbade eingedunstet. Das so erhaltene Fett dient zur weiteren Untersuchung. Dieses Verfahren liefert dieselben Ergebnisse wie andere und hat den Vorzug, dass es sehr schnell ausführbar ist und eine Verän-

1) Chem. Ztg. 1899, Rep. 363.
2) Starz. sperim. agr. Ital. 1899, 593, d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1900, 650.

derung des Fettes ausschliesst. Die Reichert-Meissl'schen Zahlen lagen bei unverfälschten Käsen über 23. Die niedrigste Zahl war 23,59. Bei reinen Margarinekäsen lagen dieselben unter 6. Verff. nehmen 18 als niedrigste R-M-Zahl für reine Käse an und Zahlen unter 15 als für Margarinekäse beweisend. Bei Zahlen zwischen 15 und 18 ist der Verdacht einer Fälschung vorhanden. Die Refraktometerzahlen liegen nur wenig auseinander. Ein Margarinekäse zeigte bei 35° die Refraction 48,2, ein echter Käse 47,6. Die Refractometerzahl giebt gute Anhaltepunkte für die Beurtheilung, wenn man sie zusammen mit dem Gehalt an flüchtigen Fettsäuren bestimmt, jedoch giebt sie auch für sich allein in vielen Fällen Aufschluss über eine Verfälschung, wenngleich sie mit der Reifung des Käses abzunehmen pflegt. Die Abwesenheit von Margarine kann als erwiesen angesehen werden, wenn die Refractometerzahl bei 35° unter 47,5 liegt, während Zahlen über 48 für das Vorhandensein von Margarine beweisend sind, zwischen 47,5 und 48 sind die Proben verdächtig. In einer Tabelle geben die Verff. die Untersuchungsresultate verschiedener Margarinekäse wieder.

Reifung des Käses. Folgende chemische Veränderungen beim Reifungsprocess zweier böhmischer Backsteinkäse, des Harrach- und Konopisterkäse, welche nach Art des Limburgerkäses dargestellt werden, stellte O. Laxa[1]) fest. Die untersuchten Käse entstammten derselben Käsemasse und wurden in bestimmten Zeiträumen bis zur völligen Reifung untersucht. Die Käse reifen von der Oberfläche aus, die Wassermenge derselben vermindert sich durch Ausdunsten. Die Trockensubstanz vermindert sich durch Zersetzung von Zucker und Eiweissstoffen. Der Milchzucker wird zersetzt hauptsächlich durch Milchsäurebacterien. Die Milchsäure wird durch Mikroorganismen theils zerlegt, theils in flüchtige Säuren umgewandelt. Das Kaseïn verwandelt sich zum grossen Theil in Kaseoglutein, weniger in Amidoverbindungen, Ammoniak und flüchtige Fettsäuren; der Stickstoff vermindert sich in geringer Weise. Das Kochsalz verwandelt sich in lösliche Natriumphosphate, die durch Osmose an die Oberfläche gelangen und daselbst unlösliche Calciumphosphate ausscheiden. Die Fettmenge im Innern bleibt unverändert. Das Oberflächenfett wird zersetzt, die Fettsäuren werden frei und infolge dessen auch die Säurezahl grösser.

Ueber die Veränderungen des Fettes beim Reifen der Käse; von Karl Windisch[2]).

Die Zusammensetzung dänischer Käse[3]).

Ueber die Herstellung von Käsen aus pasteurisirter Milch; von G. Hamilton[4]).

Versuche, betreffend die *Wiederherstellung der Verkäsungsfähigkeit erhitzter Milch* durch Chlorcalciumzusatz wurden von Klein und A. Kirsten[5]) veröffentlicht.

Das Ueberziehen der Käse mit Paraffin zur Verhütung des Schimmelns ist nach John. W. Decker[6]) vortheilhaft, doch darf es nicht mit noch nicht ausgereiftem Käse vorgenommen werden. Der Geschmack wird bei älteren Käse durch das Paraffiniren nicht verändert.

1) Ztsch. f. Unters. d. Nahr.- u, Genussmittel 1899, 851.
2) Arbeiten aus d. Kaiserl. Gesundheitsamt 1900, 281—440.
3) Molkerei Ztg. Berlin 1900, 124.
4) Milch-Ztg. 1900, 145. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussmittel 1900, 649.
5) Milch-Ztg. 1900, Ztsch. f. Unters. der Nahr.- u. Genussm. 1900, 648.
6) Wisconsin Exp. Stat. Rep. 1899, 153.

Das Schwarzwerden von Limburger Käse, welches auf besondere Pilze zurückzuführen ist, lässt sich nach Fr. Jos. Herz[1]) dadurch verhindern, dass man den Käse in einem wärmeren Keller lagert oder die Luft durch Formalindämpfe desinficirt.

Unter der Bezeichnung *Manur* wird nach Zega[2]) an der serbisch-bulgarischen Grenze von den Kuzo-Vlassen ein Käse erzeugt, der in grosser Menge nach dem Süden ausgeführt wird. Die Darstellung ist folgende: Die zu verkäsende Milch (Kuh- oder Schafmilch) wird zum Sieden erhitzt und wieder abkühlen gelassen, dann mit einer Mischung von Buttermilch und frisch abgelaufener Molke mit etwas Labessenz, deren Bereitung, wie dort allgemein üblich, geheim gehalten wird, gelabt. Der Käseteig wird in Tücher gehoben, die Molke abgezogen, der Käse leicht gesalzen, in weckenförmige Brode geknetet, getrocknet und in den Handel gebracht. Er zeichnet sich durch sehr hohen Fettgehalt, bis über 50 pCt., aus, hat glatte, weisse Schnittfläche ohne Löcher, etwas süsslichen Geschmack und keinen charakteristischen Geruch.

Butter.

Ein Beitrag zur Chemie des Butterfettes; von C. A. Browne[3]) jr. Verf. veröffentlichte seine umfangreichen, an der Versuchsstation in Pennsylvanien ausgeführten Untersuchungen. Dieselben zerfallen in 3 Abschnitte: 1. die physikalischen und chemischen Constanten des Butterfettes, 2. die chemische Zusammensetzung des Butterfettes, 3. die Chemie der Ranzidität des Butterfettes. Die Resultate sind in Tabellen zusammengestellt.

Ueber Butter und einige Veränderungen derselben; von Joh. Hanus[4]).

Ueber die Veränderungen der Butterconstanten unter dem Einfluss des Futters; von A. Ruffin[5]).

Aus umfangreichen Untersuchungen *über die Ursachen des Ranzigwerdens der Butter*, welche R. Reimann[6]) im hygienischen Institute der Universität Giessen auszuführen hatte, geht folgendes hervor: Die Menge der in der Butter sich bildenden freien Säuren steht mit dem ranzigen Geschmack und Geruch der Butter in keiner Beziehung. Ein hoher Gehalt der Butter an Kaseïn und Milchzucker beschleunigt sehr das Ranzigwerden. Dem Luftsauerstoff kommt beim Ranzigwerden der Butter direct nicht jene Bedeutung zu, welche ihm von anderer Seite beigelegt wurde, da Sterilrahmbutter auch bei freiem Luftzutritt nicht ranzig wird. Das Licht spielt beim Ranzigwerden der Butter anscheinend überhaupt keine Rolle. Die aus sterilisirten Rahm hergestellte Butter wird unter gewöhnlichen Verhältnissen nicht ranzig; man kann sie aber in wenigen Tagen ranzig machen durch Zukneten einer sehr geringen Menge ranziger Butter. Die Frage, ob das Ranzigwerden der Butter durch Mikroorganismen oder Fermente bedingt wird, ist zur Zeit nicht zu entscheiden.

Beiträge zur Frage des Ranzigwerdens der Butter lieferte auch Jos. Hanus[7]).

Ueber die Einwirkung von Schimmelpilzen auf die Butter; von Jos. Hanus und Alb. Stocky[8]).

---

1) Molkerei-Ztg. 1900, 87. 2) Chem. Ztg. 1900, S. 264.

3) Journ. Amer. Chem. Soc. 1899, 612. Ztschr. f. Unters. der Nahr.- u. Genussmittel 1900, 111.

4) Ztsch. f. Unters, d. Nahr.- u. Genussmittel 1900, 432.

5) Annal. chim. anal. 1899, 383; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussmittel 1900, 431.

6) Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk. II 1900, S. 131.

7) Ztsch. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1900, 324.

8) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1900, 606.

Chemische Untersuchungen von Butter und Fettsorten, welche als Buttersurrogate gebraucht werden; von W. G. Indemans[1]).

Der Einfluss des Salzes auf den Wassergehalt der Butter; von E. H. Farrington[2]). Die Versuche des Verf. haben ergeben, dass gesalzene Butter weniger Wasser enthält als unter gleichen Bedingungen hergestellte ungesalzene Butter. Die Menge der auf der frischen Schnittfläche sich zeigenden Wassertropfen ist ein besseres Zeichen für den Salzgehalt als für den Wassergehalt der Butter. Bei einem Salzzusatz wird der Gehalt an Butterfett nicht vermindert, da das Salz etwa sein gleiches Gewicht an Wasser verdrängt. Gesalzene Butter zeigt eine dunklere Färbung als ungesalzene.

Der Gehalt des Butterfettes an flüchtigen Fettsäuren; von P. Vieth[3]). Ein Fall, in welchem Butter mit der Reichert-Meissl'schen Zahl 22,5 als verfälscht beanstandet war, veranlasste Verf. monatlich 2 mal Butter aus 4 verschiedenen Molkereien zu untersuchen. Bei allen 4 Molkereien sank die Reichert-Meissl'sche Zahl im Herbst unter 25, sie erreichte sogar bei zwei Betrieben die Zahl 22,8. Die Laktationsperiode ist auf den Gehalt an flüchtigen Fettsäuren von Einfluss, ein Voranschreiten der Laktationsperiode steht zweifellos mit dem Rückgang der flüchtigen Fettsäuren im Zusammenhange. Für die Mitwirkung anderer Umstände haben sich sichere Anhaltspunkte nicht ergeben.

Bei der Bestimmung der Reichert-Meissl'schen Zahl in Butterfett kann nach W. Lawrence Gadd[4]) die Beschaffenheit der zur Verseifung benutzten alkoholischen Lauge eine erhebliche Fehlerquelle sein. Mit einer frisch bereiteten alkoholischen Lauge wurden für 2,5 g Butterfett die Zahlen 12,2—14 erhalten, mit der gleichen Lauge, nachdem sie drei Wochen ohne besondere Sorgfalt verschlossen dagestanden hatte, in demselben Butterfett die Zahlen 19,3–20,6. Benutzte man zur Verseifung dagegen frisch über Kalihydrat destillirten Alkohol mit 1 g KOH in Substanz, so waren die mit demselben Fett erhaltenen Zahlen constant 15,6—16,3, meist 16,1, und blieben es, auch nachdem das Fett mehrere Wochen gestanden hatte.

Ueber die Grundlagen der refractometrischen Butteruntersuchung veröffentlichten A. Partheil und v. Velsen[5]) eine längere Arbeit. Nach einer Vermuthung von A. Müller und Skalweit sollte die Refraction des Butterfettes wesentlich in Beziehung zu seinem hohen Gehalt an Triglyceriden niederer Fettsäuren stehen, aber nach den Untersuchungen Hefelmann's und Halenke's besteht ein solcher Parallelismus zwischen Reichert-Meissl'scher Zahl und

---

1) Nederl. Tijdschr. v. Pharm. en Toxikol. 1899, 199.
2) Wisconsin Exp. Stat. Rep. 1899, 97, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1900, 777.
3) Milchztg. 1899, 785, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1900, 430.
4) Chem. News 1899, S. 113, d. Chem. Centralbl. 1899 II 540.
5) Arch. d. Pharm. 1900, 261.

Refraction nicht. Wohl aber fand man, dass mit der Hübl'schen Jodzahl die Refraction wächst, dass letztere also ein Maass für den Gehalt des Butterfettes an ungesättigten Verbindungen ist. Beckurts und Heiler wollten auch einen Parallelismus zwischen der Reichert-Meissl'schen Zahl und dem Temperaturcoefficienten für die Refraction beobachtet haben. Um diese beobachteten Gesetzmässigkeiten auf ihre wissenschaftliche Grundlage zu prüfen, unternahmen es die Verfasser, die Brechungsindices der reinen Triglyceride zu bestimmen. Zu diesem Zwecke wurden die Triglyceride aus Allyltribromid und den Silbersalzen der betreffenden Säuren dargestellt. Hierbei wurden folgende Werthe gefunden:

	M_D	Refractometergrade				Temperatur-coefficient
		45°	55°	65°	75°	
Tributyrin . . .	127,2	12°	7°	0 (68°)	—	0,514
Trilaurin	311,8	31,5	26,2	21,3	16,3°	0,511
Tripalmitin . .	406,9	—	32,0	26,5	22,0	0,517
Tristearin . . .	449,1	—	34,0	29,0	24,5	0,500
Trioleïn	453,6	—	45,5	43,0 (60°)	32,0 (80°)	0,548

Es ergiebt sich daraus, dass mit ansteigender Jodzahl die Refraction steigt, dass aber durch Aenderungen der Reichert-Meissl'schen Zahl nur so geringe Refractionsänderungen entstehen können, dass sie durch die Aenderungen im Oleïngehalte verdeckt werden müssen. Ein Parallelismus zwischen Temperaturcoefficienten und Refraction ist nicht zu erwarten, da erstere sowohl bei den reinen Triglyceriden, als bei Gemischen derselben fast übereinstimmen. An Triglyceridgemischen, die in dem Verhältnisse hergestellt waren, wie Benedict und Ulzer die Zusammensetzung des Butterfettes angeben, wurde beobachtet, dass der Erstarrungspunkt etwa 10° höher lag, als der des Butterfettes. Die Verfasser schliessen daraus, dass die Zusammensetzung der Butter eine wesentlich andere sei. Sie konnten auch aus den nicht flüchtigen Butterfettsäuren eine Fraction von etwa 7 % erhalten, welche die Refraction der Myristinsäure besass. Myristinsäure ist ja auch bereits von Koefoed und C. A. Browne jr. im Butterfette nachgewiesen worden. Aber auch ein nach Browne's Resultaten hergestelltes Gemisch von Palmitin, Oleïn, Myristin und Butyrin hat ebenfalls noch einen erheblich höheren Erstarrungspunkt als natürliches Butterfett. Dies wird entweder durch das Fehlen der Glyceride der Capron-, Capryl- und Caprinsäure bedingt, oder es sind in der Butter gemischte Triglyceride anzunehmen. Dies wird noch dadurch unterstützt, dass Tributyrin intensiv bitter schmeckt und ziemlich wasserlöslich ist; aber Butterfett schmeckt weder bitter, noch lässt sich mit Wasser Tributyrin ausziehen.

Der normale refractometrische Werth für Butter. Als höchster zulässiger normaler Refractometerwerth für reine unverdächtige Kuhbutter ist bekanntlich in Deutschland 44,2 bei 40° C. festgesetzt; dem Zeiss'schen Butterrefractometer wird ein Thermometer

beigefügt, dass eine diesem Grenzwerthe entsprechende Scala trägt, wodurch auch bei anderen Temperaturen die Entscheidung, ob verdächtig oder unverdächtig, bei der refractometrischen Untersuchung mit demselben Werthe verknüpft ist. Nach Beobachtungen von A. Lam [1]), welche derselbe an Marktbutter in Rotterdam gemacht hat, erscheint dieser Grenzwerth zu niedrig, denn derselbe fand bei nachweislich reiner Butter im Durchschnitt von zwei Jahren den Refractometerwerth zu 45,5 bezw. 45,9, also um 1,3 bezw. 1,7° höher als oben angegeben. Die bekannten Fehlerquellen sind dabei berücksichtigt. Verf. möchte etwa 46,0 als höchste zulässige Refractometerzahl bei 40° C. für unverdächtige Butter betrachten und nur Speisefette, als Butter verkauft, mit höherer Refractometerzahl der näheren chemischen und physikalischen Untersuchung unterwerfen. Diese Differenz dürfte zum Theil durch die specifische Zusammensetzung der holländischen Butter bedingt sein, zum Theil aber auch durch den Umstand, dass die Wollny'sche Tabelle unter Annahme einer (für holländische Butter) zu hohen Aenderung der Refractometerzahlen für jeden Grad C. berechnet ist. Jedenfalls sind die Angaben von Lam von praktischem Wert, da holländische Butter im deutschen Handel nicht selten angetroffen wird.

Zur Vorprüfung von Butterschmalz auf Reinheit eignet sich nach Schlegel [2]) die Ermittelung der Refractometerzahl nicht, wohl aber die der Verseifungszahl, als deren niedrigste Grenze Verf. 220 annimmt. Die Verseifungszahlen russischer Butterschmalzproben lagen zwischen 220 und 233, österreichischer zwischen 220 und 233,1, bayerischer zwischen 220 und 233,1. Den niedrigen Verseifungszahlen von 220 und 221 standen stets über der Grenze 24 liegende Reichert-Meissl'sche Zahlen gegenüber.

Kryoskopie der Butter und der Margarine. Pouret [3]) hat Untersuchungen über die Möglichkeit, Verfälschungen von Butter mit Margarine auf kryoskopischem Wege festzustellen, ausgeführt. Unter Benutzung von Benzol als Lösungsmittel fand er für Butter ein Molekulargewicht von etwa 640, für Margarine ein solches von ca. 840. Ein Zusatz von 15% Margarine zur Butter würde also eine Erhöhung des Molekulargewichtes um etwa 30—35 hervorrufen. Diese Erhöhung ist grösser als alle vom Verf. erhaltenen Differenzen bei den einzelnen Buttersorten. — Das Vegetalin aus Cocosbutter hat ungefähr dasselbe Molekulargewicht wie Butter.

Zum gegenwärtigen Stand unserer Erfahrungen über den Erfolg des Margarinegesetzes; von R. Sendtner [4]). Mittheilungen aus der 18. Jahresversammlung der freien Vereinigung bayerischer Vertreter der angew. Chemie in Würzburg Berlin 1899, Jul. Springer. [4])

Die Baudouinsche Reaction hat W. Kern [5]) eingehend studirt.

1) Chem. Ztg. 1900, 394. 2) Chem. Ztg. 1899, S. 631.
3) Bull. de la Soc. chim. de Paris 1899, S. 738; d. Chem. Centralbl. 1899 II S. 540.
4) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1900, 114.
5) Ztschr. f. Unters. d. Nahr. u. Genussm. 1899, S. 478.

Seinen Ausführungen sei folgendes entnommen: 1. Die Reinigung des Furfurols muss durch zweimaliges Destilliren unter vermindertem Druck stattfinden. Reines Furfurol ist eine ganz farblose, wasserklare Flüssigkeit von sehr starkem Lichtbrechungsvermögen, die unter 18 mm Druck bei 62,5—63°, unter 20 mm Druck bei 63,5—64° und unter 22 mm Druck bei 65,5—66° siedet. Schon nach kurzem Stehen wird Furfurol gelb, ausgezeichnet halten sich 20 %ige alkoholische Lösungen in vollgefüllten Flaschen an einem dunklen Orte. Fast unbegrenzt haltbar sind Lösungen von 1 cc Furfurol in 100 cc Alkohol. — 2. Einwirkung von Salzsäure auf alkoholische Furfurollösungen. Farbloses Furfurol löst sich in rauchender Salzsäure leicht auf; die Lösung färbt sich nach wenigen Augenblicken violett, dann intensiver dunkelweinroth und schliesslich schwarz unter gleichzeitiger Abscheidung eines schwarzen Niederschlages. Analog verhalten sich Furfurollösungen. Was die Nüance der Färbung anlangt, so kann die intensive Färbung auch nicht im entferntesten mit der Sesamfärbung verwechselt werden, nur die verdünnten Färbungen zeigen im Tone eine gewisse Aehnlichkeit. Die Reactionen zwischen Furfurol und Salzsäure ist abhängig von der absoluten Menge und Verdünnung des Furfurols und von der Menge sowie Concentration der Salzsäure, sie braucht ferner, namentlich bei fortschreitender Verdünnung, eine merkliche Zeit bis zu ihrem sichtbaren Eintritt und unterscheidet sich hierdurch von der Sesamölreaction, welche bei weitem schneller eintritt und viel empfindlicher ist. Die Sesamölreaction muss, entsprechend der Vorschrift des Reichsgesundheitsamtes, bei gewöhnlicher oder einer nur wenig höheren Temperatur ausgeführt werden. Je höher die Temperatur ist, bei der man die Prüfung von Butter auf Sesamöl anstellt, umso mehr setzt man sich der Gefahr einer Täuschung aus. Erst nach einiger Zeit auftretende schwache Färbungen sind auf die Einwirkung von Salzsäure auf Furfurol zurückzuführen. Salzsäure vom spec. Gew. 1,127 vermag mit Furfurollösung selbst bei erhöhter Temperatur keine rothviolette Färbung mehr zu erzeugen. Mit Salzsäure vom spec. Gew. 1,16 entstehen bei gewöhnlicher Temperatur überhaupt keine Färbungen mehr, die in Betracht kommen. Salzsäure vom spec. Gew. 1,127 giebt die Baudouinsche Reaction zwar, die Färbungen sind aber bei weitem nicht so feurig wie mit der stärkeren Säure vom spec. Gew. 1,16, deren Anwendung sich in zweifelhaften Fällen empfiehlt. — 3. Darstellung von Furfuramid und sein Verhalten in alkoholischer Lösung zu Salzsäure. B. Sohn hatte vorgeschlagen, bei der Prüfung auf Sesamöl an Stelle des Furfurols das nach ihm leicht rein zu erhaltende, gut krystallisirende Furfuramid zu verwenden. Nach näherer Prüfung kann Verf. den Vorschlag nicht empfehlen. — 4. Ueber die Grenzen der Baudouinschen Reaction. Die kleinste Menge Sesamöl, welche sich noch nach dieser Methode bei gewöhnlicher Temperatur nachweisen lässt, dürfte zwischen 0,0050 und 0,0025 g liegen, vorausgesetzt dass die Concentration der Sesamölmischung 2,5 % nicht unter-

schreitet. Bei weiterer Verdünnung der Sesamölmischung muss die absolute Menge des Sesamöles erhöht werden; die grösstmöglichste Verdünnung ist bei einer Mischung von 0,2 % Sesamöl erreicht, die bei dieser Verdünnung noch nachweisbare Menge beträgt etwa 0,025 g. Für die Praxis ergiebt sich hieraus, dass sich noch mit Sicherheit 2—2,5 g Sesamöl, entsprechend 20—25 g Margarine mit 10 % Sesamöl, in 1 kg Butter, also in 1 Ctr. Butter 1—1¼ kg Margarine erkennen lassen. Es empfiehlt sich, beim Nachweis von kleinen Mengen Sesamöl statt 10 cc Salzsäure nur 5 cc anzuwenden, da die Reaction dann schärfer eintritt. — 5. Ueber die Eigenschaften der bei der Baudouinschen Reaction entstehenden rothen Farblösung. Versuche zur quantitativen Bestimmung des Sesamöles auf kolorimetrischem Wege verliefen ergebnislos, weil einerseits keine geeignete Vergleichsflüssigkeit gefunden werden konnte, andererseits sich die Farblösung zu schnell verändert. Beim Verdünnen mit Wasser wird die Färbung zuerst matt, dann immer mehr orange. Die ursprüngliche rothe Farbe ist in Aether unlöslich, beim Schütteln verdünnter Lösung geht sie in den Aether über, der sich intensiv gelb färbt. Dem Aether entziehen starke Mineralsäuren den Farbstoff, sie färben sich roth. Nach Verdünnung mit Wasser macht sich wieder der umgekehrte Vorgang geltend. An Stelle von Aether können auch Chloroform, Benzol, Petroläther und Schwefelkohlenstoff Anwendung finden. Für das Zustandekommen der Färbungen sind starke Mineralsäuren nothwendig, denn organische Säuren geben mit Furfurol allein und mit Sesamöl keine Färbungen. Wenn man alkoholische Furfurollösung von 0,99 Vol.-pCt. mit so verdünnter Salzsäure versetzt, dass an sich keine Färbung mehr eintritt, und ein Stückchen Zink hinzufügt, so färbt sich die Mischung sofort gelb, dann entsteht eine Mischfarbe und schliesslich eine schön rosarothe Färbung. Aether entzieht diese der Lösung, wird stark gelb, starke Mineralsäuren stellen die rothe Farbe wieder her. Ebenso erzeugen Zinn und Kadmium, jedoch nicht Eisen Färbungen. Bettendorfsche Zinnchlorürlösung färbt alkoholische Furfurollösung schön tiefblau. — 6. Vergleich der Sesamölreaction mit einigen anderen Farbreactionen. Nicht nur die Sesamölfärbung bezw. die Furfurolsalzsäurefärbung, sondern auch andere, aus Pflanzenstoffen mit Hilfe saurer Agentien erhaltene Farblösungen zeigen gegen Wasser das geschilderte eigenthümliche Verhalten. So wird sowohl die rothe Lösung, welche Kurkuma mit Salzsäure giebt, wie die blaue Lösung, welche beim Erwärmen von Pfefferminzöl mit Eisessig entsteht, durch Wasser braungelb und von Aether mit braungelber Farbe aufgenommen, Säuren stellen die ursprüngliche Farbe wieder her. Die aus Sesamöl vermittelst Zinnchlorürlösung nach Soltsien entstehende Färbung macht dagegen eine Ausnahme. 7. Absorptionsspektra. Die Absorptionsspectra der Färbungen von Sesamöl-Furfurol-Salzsäure, Sesamöl-Zinnchlorür und Kurkuma-Salzsäure sind einander sehr ähnlich, dagegen ist dasjenige der Furfurolsalzsäurefärbung, welches schon von Soltsien beschrieben

wurde, charakteristisch verschieden. Dieses Spectrum zeigt eine Verdunkelung in Form eines schmalen und sehr deutlichen Bandes, in dessen Mitte gerade die Linie D liegt. Mit zunehmender Stärke der Färbung verbreitet sich auch das Band im Spectrum, bis schliesslich nur noch das Roth sichtbar bleibt. Bei den anderen drei Färbungen findet man das Spectrum verdünnter Lösungen etwa von der Linie D bis etwas über die Linie F im Blau hinaus verdunkelt. Nur das Maximum der Dunkelheit ist verschieden; bei der Sesamöl-Furfurol-Salzsäurefärbung liegt es etwas vor der Linie E im Grün, bei der Sesamöl-Zinnchlorürfärbung etwas vor der Linie F und bei der Kurkuma-Salzsäurefärbung etwas hinter der Linie F im Blau. Bei concentrirten Lösungen wird das ganze Spectrum bis auf das Roth und einen Theil des Gelb ausgelöscht.

Die Prüfung von Butter und Margarine auf Sesamöl behandelte ein zusammenfassender Vortrag von P. Soltsien[1]), welcher den augenblicklichen Stand dieser Frage schilderte und eine kurze Polemik zwischen dem Verfasser und H. Bremer zur Folge hatte.

Zum Nachweis von Sesamöl in gefärbter Margarine oder Butter entfernt Wauters[2]) die Farbstoffe durch ausgewaschene Thierkohle. Kurkuma oder andere künstliche Farbstoffe werden auf diese Weise ebenso wie der natürliche Farbstoff beseitigt. Anstatt der öfteren Behandlung des Fettes mit Salzsäure entfärbt man mit Thierkohle, filtrirt und stellt die Furfurolreaction an. Er konnte so 0,25 % Sesamöl in Margarine nachweisen.

Eine Zusammenstellung der Litteratur über *Sesamöl und Margarine* brachte F. Utz[3]).

Die Soltsien'sche Reaction auf Sesamöl bezeichnet F. Utz[4]) als die empfindlichste und sicherste der bekannten Reactionen.

Zur Reaction auf Sesamöl. Da die Butter geringe Mengen Milchzucker neben Eiweisskörpern enthält, so tritt nach C. Amthor[5]) beim Erhitzen von unfiltrirter Butter mit starker Salzsäure Violettfärbung ein. Ist die Butter alt und der Milchzucker zersetzt, so erhält man die Reaction nicht. Da es Verfasser wahrscheinlich erschien, dass die Zucker-Eiweissreaction auf der Bildung von Furfurol aus den Zuckern beruhte, so versuchte er, die Färbungen durch einfaches Hinzufügen von Furfurol und Salzsäure in der Kälte hervorzubringen, was auch gelang. Wahrscheinlich sind manche Beobachtungen, nach denen reine, keine sesamölhaltige Margarine enthaltende Butter mit Furfurol und Salzsäure schwache Rothfärbung gab, darauf zurückzuführen, dass die betr. Butter nicht durch Filtriren vollständig vom Kaseïn befreit wurde. Bei der Untersuchung von Butter wird es sich zur Vermeidung von Täuschungen empfehlen, die Eiweisskörper durch Filtriren des Fettes zu entfernen.

1) Pharm. Ztg. 1899, No. 100 und 1900 No. 1 u. 3.
2) Chem. Ztg. 1899, S. 600. 3) Apoth. Ztg. 1900, 28.
4) Pharm. Ztg. 1900. No. 51.
5) Ztschr. f. Unters. der Nahr.- u. Genussm. 1900, S. 234.

Latente Färbung und Butterfarbe; von M. Siegfeld[1]). Verf. äussert sich hierüber folgendermaassen. Bekanntlich geben ausser Sesamöl noch andere Körper mit dem Baudouinschen Reagens rothe Farbenerscheinungen, z. B. Kurkuma. Hierdurch wird aber die schon beständige Sesamölreaction nicht verdeckt oder in nennenswerther Weise gestört. Anders verhält es sich mit Theerfarbstoffen. Die von dieser mit Salzsäure erzeugten Färbungen sind sehr beständig, intensiv und sehen der durch Sesamöl, Furfurol und Salzsäure erzeugten häufig zum Verwechseln ähnlich, sodass eine Verdeckung der Sesamölreaction durch etwa zur Butterfärbung verwendete Theerfarbstoffe möglich ist. Besonders kann dieser Fall dann eintreten, wenn nach Vorschrift die Butter mit einer Salzsäure vom spec. Gew. 1,125 ausgewaschen wird, weil mit dieser Säure nicht alle Theerfarbstoffe vollkommen auswaschbar sind. Andererseits kann durch häufiges Behandeln mit Salzsäure die reagirende Substanz des Sesamöles vollständig ausgewaschen und so der Sesamölnachweis unmöglich werden. Dies ist um so bedenklicher, als manche Theerfarbstoffe schwerer zu entfernen sind als die reagirende Substanz des Sesamöles. Für nicht weniger bedenklich hält Verf. die Thatsache, dass viele Butterfarben Sesamöl enthalten, welches manchmal schon in ganz geringer Menge die Reaction hervorzurufen im Stande ist. Verf. ist der Ansicht, dass die latente Färbung mit Sesamöl für die Butterproduction und den reellen Butterhandel kein Schutz, sondern eine Gefahr ist und wünscht ihre baldige Abschaffung.

Herstellung von Bratölen und -Fetten, welche sich beim Erhitzen bräunen. Bekanntlich sind Fette und Oele, sowie das ausgelassene Fett der Butter zum Braten ungeeignet, da dieselben nicht bräunen. Die bei der Naturbutter das Bräunen derselben herbeiführenden Stoffe werden im wesentlichen von den Eiweisskörpern der Milch gebildet. Man kann das Bräunen von geschmolzener Butter, Fetten und Oelen dadurch künstlich erzeugen, dass man denselben die fehlenden Eiweisskörper der Milch zusetzt. Das Patent betrifft das Verfahren zur Herstellung solcher Fette und Oele durch den Zusatz von pulverförmigen Eiweissstoffen. D. R.-P. 113382. A. C. A. Evers, Wandsbeck[2]).

Verbesserungen in der Kunstbutterfabrikation, bestehen darin, dass man dem Fette das Aroma der Butter mittheilt, indem man dasselbe während des Herstellungsprocesses mit einer Flüssigkeit behandelt, die man bei der Cultur des Bacillus aromaticus erhält. Engl. Pat. 18500. W. Poppe[3]) Bielefeld.

Milch- und Wasser-Margarine. Versuche, welche Joseph Sobiech[4]) anstellte, ergaben, dass man durch Emulgiren von Margarinefett mit Wasser statt mit Milch eine normale Margarine herstellen kann. Diese sogenannte Wassermargarine ist sehr haltbar und sie verdient nach Sobiech sogar vor der mit Milch bereiteten Margarine den Vorzug, weil keine Gefahr vorliegt, dass sie der Milch entstammende pathogene Bacterien enthält. Zur Unterscheidung einer mit Wasser bereiteten Margarine von einer mit Milch hergestellten erhitzt man etwas der Margarine mit 30 %iger Salpetersäure; an der bei Gegenwart von Milch eintretenden Xanthoproteïnreaction, welche durch Zusatz von Ammoniak noch dunkler wird, ist zu erkennen, das Milchmargarine vorliegt.

Zur Bestimmung des Rohrzuckers in Margarine werden nach

1) Milchztg. 1899, 243, Ztschr. f. Unters. d. Nahr. u. Genussm. 1900, 112.
2) Ztschr. f. angew. Chem. 1900, S. 1065. 3) Chem.-Ztg. 1900, S. 5.
4) Hygien. Rundsch. 1899, 146.

Mecke[1]) 100 g Margarine in einem Mörser mit 60 cc warmer schwacher Sodalösung gemischt und in ein Spitzglas gegeben, welches man einige Zeit in warmes Wasser stellt. Nach dem Erkalten und Durchbohren der Fettmasse giesst man die wässerige Flüssigkeit ab, säuert zur Abscheidung des Caseïns mit Citronensäure an und filtrirt. In 25 cc des Filtrats wird direct, in 25 cc nach der Inversion durch halbstündiges Erhitzen im Wasserbade mit 5 cc einer 10 %igen Citronensäurelösung und Neutralisation mit Fehlingscher Lösung der Zucker bestimmt. Das bei der Inversion sich abscheidende Eiweiss bleibt unberücksichtigt, da es sich in der Fehlingschen Lösung wieder löst. Bei der Berechnung des Zuckergehalts ist der Wassergehalt der Margarine zu berücksichtigen. Enthält dieselbe z. B. 15 % Wasser, so ist die in 25 cc gefundene Menge Zucker auf 60+15 cc zu berechnen.

Paraffin als Verfälschung von Oleomargarine hat Jos. F. Geisler[2]) zuerst 1893, seitdem nicht mehr beobachtet. Neuerdings konnte er diese Fälschung wieder häufiger nachweisen. Sie giebt sich durch das Erscheinen amorpher Massen neben den Fettkrystallen im mikroskopischen Bilde, durch abnorm niedriges specifisches Gewicht des Fettes und vor allem dadurch zu erkennen, dass die nach Reichert-Meissl erhaltene alkoholische Seifenlösung bei Zusatz des gleichen Volumens Wasser sich trübt, falls mehr als 2—3 % Paraffin zugegen sind. Das hierbei ausgeschiedene Paraffin ist zu sammeln und zu identificiren. Der Zusatz von Paraffin geschieht, um dem Product ein besseres homogeneres Aussehen zu verleihen.

Eier.

Die mittlere Zusammensetzung des Hühnereies kann man nach G. Lebbin's[3]) Arbeiten wie folgt annehmen: Schale 10,89 %, Wasser 32,92 g = 65,19 %, davon a) im Weissen 25,55 g, b) im Gelben 7,37 g; Eiweissstoffe 11,76 %, davon a) im Weissen 3,22 g, b) im Gelben 2,70 g; Fett 10,30 %, davon a) im Weissen 0,04 g, b) im Gelben 5,16 g; Aschenbestandtheile 0,93 %, davon a) im Weissen 0,21 g, b) im Gelben 0,26 g; Phosphorsäure (P_2O_5) 0,28 g (pro Stück), davon a) im Weissen 0,06 g, b) im Gelben 0,22 g, Eisen 0,0052 g (pro Stück), davon a) im Weissen 0,0012, b) im Gelben 0,0040 g.

Eisenhaltige Eier. Nach vielen Versuchen ist es C. Aufsberg[4]) gelungen, durch Verfütterung eines billigen Eisenpräparates an Hühner garantirt eisenhaltige Eier zu erzielen. Nach Untersuchung von Aufrecht enthalten dieselben 0,03127 % Eisenoxyd; auf 100 g Asche berechnen sich 2,65 g Eisenoxyd. Der Eisengehalt ist 8 Mal so gross, wie in den Handelseiern. Die Production der eisenhaltigen Eier kommt nicht wesentlich theurer zu stehen, wie die der gewöhnlichen, ganz abgesehen davon, dass die sowieso

1) Ztschr. f. öffentl. Chem. 1899, S. 497.
2) Journ. Amer. Chem. Soc. 1899, S. 605; d. Chem. Ztg. 1899, Rep. 246.
3) Ztsch. f. öffentl. Chem. 1900, No. 8. 4) Pharm. Ztg. 1900, 366.

etwas in Degeneration begriffenen Hühner durch Verfütterung von Eisenpräparaten kräftiger und widerstandsfähiger gemacht werden.

Aufbewahrung der Eier. Gegen die Unsitte, die Eier in die Sonne zu legen und so dem raschesten Verderben geradezu in die Arme zu führen, geht J. Hellwig[1]) vor. Da solche Zustände nicht nur in Berlin, sondern wohl in allen grösseren Städten vorkommen, so verdient diese Anregung weitere Verbreitung. Das Wesentliche bei der Eieraufbewahrung ist das Vermeiden des Luftzutritts und der Schutz vor Licht und Wärme. Zum Einlegen der Eier hat sich bis jetzt am besten eine Mischung von einem Theile Wasserglas und 10 Theilen reinen Brunnenwassers bewährt. Waren die Eier völlig frisch, so findet durch den Schutz der gallertartigen Kieselsäure selbst für längere Zeit keinerlei Geschmacksänderung statt. Frische Eier sinken in einer schwachen Kochsalzlösung unter, minder gute schwimmen darin und zwar die schlechten ganz obenauf. Verf. fand selbst unter der besten Sorte, den sogen. „Trinkeiern" solche, die weder zum Trinken, noch im gekochten Zustande zum Genusse geeignet waren. Er führt dies auf das Auslegen in die grelle Sonne zurück und räth den Verkäufern, Eier verschiedener Grösse aus Porcellan oder Milchglas mit Preisnotirungen auszulegen und die Vorräthe selbst kühl, luftig und im Schatten aufzubewahren. Diese Ausgabe macht sich reichlich bezahlt durch den geringeren Verlust durch verdorbene Eier.

Fette und Oele.

Ueber die Verfälschung der Oele hielt Halphen[2]) einen Vortrag auf dem 4. internationalen Congresse für angew. Chemie zu Paris 1900.

Gegenwärtiger Stand und Beiträge zur refractometrischen Untersuchung von Fetten und Oelen; von Utz[3]).

Viscositätsbestimmungen mittelst des Englerschen Apparates lassen sich nach L. Gans[4]), wie derselbe in Uebereinstimmung mit Holde fand, auch mit kleinen Oelmengen (mindestens aber 45 cc) ausführen, indem man diese Menge in das Viscosimeter füllt, die Ausflusszeit in Sekunden von 20 cc des Oeles bestimmt und dann zur Umrechnung den von Holde ermittelten Coefficienten 7,24 benutzt. In einer Tabelle zeigt Verf. die Uebereinstimmung der Viscositätszahlen die mit der normalen Oelmenge (200 cc) und mit 20 cc unter Benutzung des Coëfficienten 7,24 erhalten wurden.

Die Prüfung der Fette auf Verdorbensein. Behufs Untersuchung der Fette auf Ranzigkeit ist es nach den Ausführungen A. Schmid's[5]) nothwendig, auch die Aldehydreaction vorzunehmen. Ein Ausbleiben derselben ist sicher ein Beweis, dass das Fett nicht ranzig ist, ob jedoch eine nur schwach eintretende Reaction zu beanstanden ist, müssen weitere Versuche zeigen. Als Reagentien können salzsaures Metaphenylendiamin, fuchsinschweflige Säure (Mischung einer 1%igen schwefligen Säure mit gleichem Volumen Fuchsinlösung 1 : 1000) und ammoniakalische Silberlösung (Mischung einer 10%igen ammoniakalischen Silbernitratlösung mit gleichem Vo-

1) Pharm. Ztg. 1900, 752.
2) Pharm. Centralh. 1900, 466, Ztschr. f. Unters, d. Nahr.- u. Genussm. 1900, 773.
3) Apoth. Ztg. 1900, S. 651.
4) Chem. Rev. d. Fett u. Harz-Ind. 1899, 218.
5) Schweiz. Wochenschr. 1899, 464.

lumen einer 10%igen Natronlauge) dienen. Obgleich die Silberreaction am empfindlichsten, ist sie in erster Linie doch nicht zu empfehlen, vielmehr scheint die fuchsinschweflige Säure am geeignetsten zu sein. Verf. empfiehlt folgende Methoden behufs Prüfung der Fette vorzunehmen: 1. Bestimmung des Säuregrades, 2. Prüfung auf Gehalt an Aldehyden, 3. Bestimmung des Gehaltes an Oxyfettsäuren nach Benedict und Ulzer, 4. Bestimmung des Gehaltes an flüchtigen Fettsäuren und Estern der flüchtigen Fettsäuren nach Amthor, 5. Prüfung auf Schimmelpilze.

Maassanalytische Bestimmung der freien Fettsäuren. Bekanntlich hat wässrige Kali- oder Natronlauge vor der alkoholischen den Vortheil der Beständigkeit des Titers, welcher sich bei der alkoholischen Lösung fortwährend ändert und daher vor jedem Versuche neu eingestellt werden muss. Andererseits scheidet sich das Fett aus seiner alkoholischen Lösung bei Anwendung wässriger Lauge leicht aus und muss dann durch Erwärmen im Wasserbade wieder in Lösung gebracht werden. War die Lösung alkoholisch-ätherisch, so bilden sich zwei Schichten, welche ein fortwährendes kräftiges Schütteln nach jedem Laugenzusatz nothwendig machen. Diesen Uebelständen begegnet J. Swoboda[1]) indem er als Lösungsmittel eine Mischung von 1 Th. absolutem Alkohol mit 2 Th. Amylalkohol verwendet. Die Lösung der Fette und Oele erfolgt leicht und vollständig und gestattet gleichzeitig anstandslos die Anwendung wässriger Natronlauge. Eine Ausscheidung von Fett findet nicht statt, und die Farbenreaction des Indicators tritt deutlich und scharf auf.

Zur Trennung der Oelsäure von anderen Fettsäuren; von J. Lewkowitsch[2]). Twitschel hatte vorgeschlagen die Säuren der Oelsäurereihe in die Sulfosäuren überzuführen und die Unlöslichkeit derselben in Petroläther zur Abscheidung zu benutzen. Man erhält die Sulfosäuren durch Einwirkung 85%iger Schwefelsäure. Verf. hat diese Methode einer Nachprüfung unterzogen und dabei die Unbrauchbarkeit derselben constatirt. Auch die von Farnsteiner[3]) vorgeschlagene, auf Unlöslichkeit der Baryumoleate in kaltem, etwas alkoholhaltigem Benzol beruhende Methode ist nach Lewkowitsch unbrauchbar, da die Baryumoleate nicht unlöslich sind.

Die Angabe von Lewkowitsch, dass das Baryumsalz nicht genügend schwerlöslich in Benzol-Alkohol sei, ist nach Farnsteiner[4]) durchaus unzutreffend, da L. seine Versuche nicht mit reinem ölsaurem Baryum angestellt hat. F. hält deswegen die von ihm gemachten Angaben vollkommen aufrecht.

Die Bestimmung des Erstarrungspunktes der Fettsäuren giebt nach der allgemein gebräuchlichen Dalicon'schen Methode keine absolut genauen Werthe, da die Resultate durch die Art und

1) Chem. Ztg. 1900, No. 27.
2) Analyst 1900, 64, d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1900, 770.
3) dies. Ber. 1899, 592.
4) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1900, 537.

Weise der Ausführung beeinflusst werden. Um die Genauigkeit zu erhöhen, giebt Freundlich[1]) folgendes Verfahren an:

Das Rühren mit dem Thermometer beginnt bei einer sicher über dem Erstarrungspunkt liegenden, möglichst tiefen Temperatur, wenn also die Umgebung der Kugel noch völlig klar ist. Es wird ganz kurz etwa je zwei Mal nach rechts und links gerührt, dann das Thermometer wieder ruhig gehalten. Dann beobachtet man den Quecksilberfaden. Er sinkt. Gleich darauf wird wieder gerührt, innegehalten und das Thermometer abgelesen, und so fort, bis es ganz langsam sinkt. In dem Augenblick, wo das Quecksilber etwa 30 bis 40 Sekunden auf demselben Punkte stehen bleibt, rührt man 15 bis 20 Mal und beobachtet den Quecksilberfaden. Während des Rührens sinkt die Temperatur, um in der Ruhe zu steigen, bis zu einem höchsten Punkte, wo das Quecksilber 3 bis 5 Minuten stehen bleibt. Dies ist der Erstarrungspunkt. Man hört hier bei einem um wenige Zehntelgrade von demselben entfernten Punkte mit Rühren auf, sodass man den Fehler zu langen Rührens bis zu einer Temperatur, von der aus der Erstarrungspunkt nicht mehr erreicht werden kann, vermeidet.

Ueber die Acetylzahl bei Fettanalysen veröffentlichte Lewkowitsch[2]) neue Untersuchungen, Es genügt, das Acetylproduct dreimal mit Wasser zu waschen, während öftere Wiederholung geringe Dissociation zur Folge hat. Für die Bestimmung nimmt man am besten 5 g, da dann 1 cc $^{1}/_{10}$-Normal-Kalilauge einer Acetylgruppe entspricht. Das verwendete destillirte Wasser muss vollständig kohlensäurefrei sein. Zur Abscheidung der unlöslichen Fettsäuren für die Filtration setze man einen geringen, abgemessenen Ueberschuss an Mineralsäure zu. Etwa vorhandene flüchtige Fettsäuren müssen vor der Acetylirung bestimmt werden, da sonst zu hohe Acetylwerthe gefunden werden. Die Acetylzahl ist keine constante Grösse, sondern ändert sich mit den vorhandenen hydroxylirten Fettsäuren und Alkoholen; daher geben die geblasenen Oele hohe Acetylzahlen. In den käuflichen derartigen Oelen stimmt die wahre Acetylzahl mit dem Verhältniss der oxydirten Säuren überein. Die Trennung der hydroxylirten von den oxydirten Säuren ist durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Salze möglich. Die Acetylzahl zeigt also das Vorhandensein folgender Körper an: Hydroxysäuren, freie Alkohole, oxydirte Fettsäuren und unbekannte Säuren. Die Gegenwart von Mono- und Diglyceriden in natürlichen Fetten verändert die Acetylzahl. Auch soll die Acetylzahl Aufschluss über die Ranzidität der Fette geben.

Die Hübl'sche Jodadditionsmethode; von P. Welmanns[3]). Verf. berichtete in erster Linie über die Haltbarkeit von Jodquecksilberchloridlösungen, die auf verschiedene Weise hergestellt worden waren. Er hatte schon früher darauf hingewiesen, dass die rasche Veränderlichkeit des Reagens gehemmt wird, wenn an Stelle des Alkohols ein Gemisch von Essigäther und Essigsäure genommen wird. Die Herstellung solcher Lösungen geschieht in der Weise, dass je 30 g Jod und Quecksilberchloridpulver mit 500 cc Eisessig in einen Literkolben gegeben werden, worauf man

1) Chem. Ztg. 1899, 1014. 2) Chem. Ztg. 1900, Rep. 4.
3) Ztschr. f. öff. Chemie 1900, S. 86.

soviel Essigäther oder Aether hinzufügt, das man noch bequem schütteln kann. Nach Lösung der Substanzen füllt man mit Essigäther oder Aether zur Marke auf. Eine so bereitete Lösung mit Essigäther verlor innerhalb eines Jahres 10 % des Anfangsgehaltes an Jod, eine Lösung mit Aether 12,8 %, eine Lösung nach Waller innerhalb 9½ Monaten etwa 22 %. Lösungen in absolutem Alkohol verloren in 15 Monaten 69 % Jod, in 95 %igem Alkohol 75%, eine zur Hälfte mit absolutem Alkohol, zur Hälfte mit Essigsäure bereitete Lösung hatte nach 15 Monaten 55 % Jod verloren. Verf. hat ferner die Jodzahlen verschiedener Fette und Oele bei wechselnder Versuchsdauer, aber unter sonst gleichen Bedingungen bestimmt und die Ergebnisse in einer Tabelle zusammengestellt. Er fand, dass bei den Schweinefetten für die Höhe der Jodzahl zunächst der relative Jodüberschuss, in zweiter Linie die Zeitdauer der Einwirkung von Bedeutung ist, während bei Mandelöl keiner dieser Factoren in hervorragender Weise in die Wagschaale fällt; dasselbe gilt durchweg bei Baumwollsamenöl, während bei Ricinusöl der höheren Jodzahl eine längere Versuchsdauer entspricht, dagegen ist bei Baumwollsamenölen der Einfluss der höheren Temperatur auf die Höhe der Jodzahl unverkennbar. Ganz verschieden verhielten sich zwei Mohnöle. Bei dem einen waren namentlich Versuchsdauer und Temperatur von Belang, bei dem anderen schien ein derartiger Einfluss nicht zu bestehen. Bei Leberthran entspricht der höchsten Jodzahl die höhere Temperatur, als zweites wirksames Moment muss die Versuchsdauer gelten und erst in letzter Linie kommt der Jodüberschuss in Betracht. Die Höhe der Temperatur ist bei der Bestimmung der Jodzahlen überhaupt ein sehr wesentlicher Factor, da es sich bei der Ausführung der Versuche um zwei Flüssigkeiten mit verschieden grossen Ausdehnungscoefficienten handelt, dann aber auch die Reactionsfähigkeit des Reagens mit steigender Temperatur erheblich zunimmt, während zugleich die Zersetzung desselben fortschreitet. Verf. machte dann noch Mittheilung über die *Jodzahl des mit Aether im Soxhlet ausgezogenen Cacaofettes*. Verjagt man den Aether bei 40—45°, so riecht der Rückstand ungemein scharf und reizend, der Geruch verschwindet durch Trocknen bei 100—105°. Theilte er den Aetherauszug in zwei Hälften und bestimmte in der einen Hälfte direct die Jodzahl, in der anderen nach dem Trocknen bei 100—105°, so fand er ganz verschiedene Zahlen. Die Jodzahl des Fettes betrug in zwei solcher Fällen vor dem Verjagen des Aethers 47,5 bezw. 53,15, nach dem Trocknen 35,852 bezw. 36,15. Der störende Factor konnte dem Fett auch durch Waschen mit Wasser von 50° entzogen werden und erwies sich als Akroleïn.

Die vom Deutschen Arzneibuch (IV, Ausgabe) aufgenommene *Methode zur Bestimmung der Jodzahlen* hat C. Grünhagen[1]) mit der ursprünglichen Hübl'schen Methode verglichen. Die

1) Pharm. Ztg. 1900, 969.

Untersuchungen haben folgende Resultate ergeben: I. Bei der Bestimmung der Jodaufnahmefähigkeit fetter Oele und Fette gibt die Vorschrift des neuen Arzneibuches bei genügendem Jodüberschuss und ausreichender Einwirkungsdauer mit der Originalmethode nach Hübl gleichwerthige und übereinstimmende Resultate. — II. Bei nicht trocknenden Oelen und Fetten und höchstens vierstündiger Einwirkungsdauer ist die Anstellung eines blinden Versuches genügend, derselbe wird zweckmässig zu gleicher Zeit mit dem thatsächlichen Versuche titrirt. Bei trocknenden Oelen und längerer Einwirkungsdauer sind zwei blinde Versuche unbedingt nöthig. Von diesen muss der eine zu Beginn der andere bei Beendigung der Versuche titrirt und das Mittel aus beiden bei der Berechnung zu Grunde gelegt werden. — III. Die Vorschrift des Arzneibuches zur Bestimmung der Jodzahl des Leberthranes bedarf einer Aenderung insofern als dasselbe wie ein trocknendes Oel zu behandeln ist. Die Grenze der Jodzahl ist nach oben zu erweitern. Verf. fand zwischen 155—156,5. — IV. Die Hübl'sche gemischte Lösung hat den Vortheil, dass man nur eine Lösung abzumessen hat und dass dadurch die Fehler des Abmessens geringer werden. Die getrennten Lösungen des Arzneibuches haben dagegen den Vortheil, dass der Jodgehalt nicht so rasch eine Abnahme erfährt. Verf. hält es für wünschenswerth, dass in das Arzneibuch die ursprüngliche Hübl'sche Methode aufgenommen wird. (warum B.)

Um eine Methode zur *Aufbewahrung von Hübl'scher Jodlösung* aufzufinden, so dass dieselbe keine Veränderung erleidet, stellte Randolph Bolling [1]) verschiedene Versuche an, indem er einerseits Lösungen von 25 g Jod und 30 g Quecksilberchlorid in 1 l 91 %igen Alkohols, andererseits solche derselben Mengen Jod und Quecksilberchlorid in 1 l absoluten Alkohols, 1. in 1/8 bis 1/4 gefüllten, lose verschlossenen, weissen Flaschen unter häufigem Oeffnen dem Tageslichte aussetzte, 2. in völlig gefüllten, fest verschlossenen weissen Flaschen unter Lichtzutritt aufbewahrte und 3. in völlig gefüllten, sorgfältig verschlossenen, braunen Flaschen vor Lichtzutritt schützte. Der Gehalt an freiem Jod wurde in den einzelnen Lösungen in den verschiedensten Zeiträumen — von 3 Stunden bis zu 8 Wochen — vielfach bestimmt. Es zeigte sich, dass die Lösungen sehr rasch verändert werden, wenn auch die Zersetzung durch Lichtabschluss und Anwendung von absolutem Alkohol in sehr geringem Maasse aufgehalten wird. Daher ist es nothwendig, vor jedesmaligem Gebrauche der Hübl'schen Lösung den Wirkungswerth derselben neu festzustellen.

Zur schnellen Bestimmung der Jodzahl von Fetten empfiehlt Bellier [2]) an Stelle der v. Hübl'schen Lösung eine Lösung von 50 g Jod und 32 g Brom oder von 33,5 g Jod und 42,2 g Brom in Eisessig, die mit Quecksilberchlorid gesättigt und nach zwei Tagen durch Verdünnen mit Eisessig so eingestellt wird, dass 1 l = 100 g Jod entspricht, d. h. dass 5 cc der Bromjodlösung 39,4 cc 1/10-Normal-Thiosulfatlösung zur Entfärbung brauchen. Als Lösungsmittel für die Fette dient eine mit Quecksilberchlorid gesättigte Mischung von je 500 cc Eisessig und Chloroform, von 10 cc 10%iger Jodkaliumlösung und so viel Bromjodlösung, dass die Flüssigkeit

1) Amer. Chem. Journ. 1899, S. 213. 2) Chem. Ztg. 1900, Rep. 147.

gelbroth gefärbt bleibt. Zur Ausführung der Bestimmung wird genau 1 g Fett in 20 cc der Chloroform-Eisessigmischung gelöst und so viel Bromjodlösung zugesetzt, bis die eintretende gelbrothe Färbung mindestens fünf Minuten bestehen bleibt. Die Resultate sollen mit den nach der Hüblschen Methode erhaltenen annähernd übereinstimmen. Die Berechnung ist sehr einfach, da die Bromjodlösung genau 10 % Jod bezw. eine diesem äquivalente Menge Brom enthält und 1 g Fett angewendet wird. Es ergiebt sich die Jodzahl, wenn man die verbrauchte Anzahl Cubikcentimeter der Bromjodlösung mit 10 multiplicirt. Die Füllung der Bürette gegeschehe mittelst einer Pipette, nicht durch Eingiessen, da sonst der Titer der Lösung nicht constant bleibt.

Zur Bestimmung der Jodzahl empfehlen Aug. H. Gill und W. O. Adams[1]) die Anwendung von Qecksilberjodid in methylalkoholischer Lösung anstelle des Quecksilberchlorids, wodurch zuverlässigere, der wirklichen Jodaddition entsprechende Zahlen erhalten werden sollen.

Zur Bestimmung der Bromabsorption von Fetten verfährt man nach Parker C. Mc. Ilhiney[2]) in der Weise, dass man zu einer abgewogenen Menge Fett oder Harz in einer gut verschliessbaren Flasche titrirte Bromlösung in Kohlenstofftetrachlorid im Ueberschuss giebt und nach der Reaction das überschüssige Brom durch Zusatz einer Kaliumjodidlösung und Titration mit Natriumthiosulfat bestimmt. Die als Bromwasserstoffsäure gefundenen Procente Brom ergeben die „Bromsubstitutionszahl", der absorbirte Gesammtprocentgehalt Brom weniger der doppelten Bromsubstitutionszahl ergiebt die „Bromadditionszahl". Die Reaction zwischen Brom und Oel geht augenblicklich vor sich, so weit das Brom addirt wird; zur Substitution ist eine längere Berührung des Broms mit dem Oele erforderlich. — Vor der Bestimmung der Jodzahl hat diese Methode folgende Vortheile: 1. Die Bromlösung verändert sich nicht beim Aufbewahren und ist leicht darstellbar. 2. Die Methode erfordert nur die zum Wägen und Titriren nöthige Zeit, keine Zeit zur Darstellung der titrirten Lösung oder zum Warten auf die Vollendung der Reaction zwischen Brom und Oel. 3. Die Addition des Halogens wird getrennt von der Substitution bestimmt, und so gewinnt man Auskunft über die Additionsfähigkeit der betr. Substanz. 4. Das verwendete Lösungsmittel (Kohlenstofftetrachlord) wird leicht wieder gewonnen, auch ist Brom billig.

Als innere Verseifungszahl bezeichnet W. Fahrion[3]) diejenige Zahl, welche angiebt, wieviel Milligramm KOH zur Sättigung der in 1 g Fett enthaltenen, nicht flüchtigen und nicht oxydirten Fettsäuren nothwendig sind; als „Gesammtverseifungszahl" (analog der in üblicher Weise bestimmten Verseifungszahl) diejenige Zahl,

1) Journ. Amer. Chem. Soc. 1900, 12; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1900, 771.
2) Journ. Amer. Chem. Soc. 1899, 21, S. 1084; durch Chem. Rep. 1900, S. 11. 3) Ztschr. f. angew. Chem. 1899, 1221.

welche angiebt, wieviel Milligramm KOH zur Sättigung der gesammten in 1 g Fett enthaltenen Säuren nothwendig sind.

Bei der industriellen Fettanalyse bestimmt G. Halphen[1]) den unverseifbaren Antheil, indem er 5 bis 10 g Substanz in dem zehnfachen Volumen Schwefelkohlenstoff löst und tropfenweise die doppelte Menge der angewendeten Substanz Schwefelsäure von 66° Bé. zufliessen lässt unter Abkühlung, so dass die Temperatur nicht über 20 bis 25° steigt. Nach der Trennung in zwei Schichten wird die untere abgelassen und die Schwefelkohlenstofflösung mit Thierkohle geschüttelt. Nach dem Filtriren wird der Schwefelkohlenstoff abdestillirt und der Rückstand gewogen. Zur Bestimmung der freien Säure wird die Substanz in der vier- bis fünffachen Menge Amylalkohol gelöst und mit einer alkoholischen Natronlauge titrirt.

Der Werth der Welmans'schen Reaction wurde durch F. Utz[2]) nochmals eingehend erörtert, jedoch mit fast demselben Ergebniss wie früher, welches dahin ging, dass der Reaction nur bedingter Werth zugesprochen werden kann.

Um die von Utz geäusserten Zweifel zu beseitigen und vor allem schärfere Farbennüancen zu erhalten, schlägt Th. Geuther[3]) vor, die als Reagenz dienende Phosphormolybdänsäurelösung aus phosphormolybdänsaurem Natrium in folgender Weise herzustellen: Man übergiesst 5 g des gepulverten Salzes mit 25 g destillirtem Wasser, fügt sofort 30 g reine concentrirte Salpetersäure vom spec. Gew. 1,39 (!) hinzu und schwenkt bis zur vollständigen Lösung um. Das so bereitete Reagens scheidet keine Krystalle aus, höchstens bildet sich später eine Spur Bodensatz, und ist ein Jahr lang, aber wenig darüber, gebrauchsfähig. Die Ausführung der Reaction geschieht folgendermaassen: Man tarirt ein leeres Reagensglas auf einer gewöhnlichen kleinen Waage und wiegt von der geschmolzenen und durch Schwenken gleichmässig gemischten, soeben dem heissen Wasserbade entnommenen, vorher sorgfältig filtrirten Probe Schweineschmalz 5 g hinein. Hierzu wiegt man 3 g reinstes Chloroform und giebt am besten aus einer ca. 2 cc Pipette 20 Tropfen des Reagens hinzu. Nun schüttelt man sofort kurz und kräftig durch, stellt das Probirglas zur Seite und beobachtet die innerhalb von zwei Minuten auftretende Färbung. Ist das Fett auch nur mit 5 % (nicht raffinirten und ungebleichten) fetten Oelen vermischt, so tritt meist nach wenigen Secunden, bestimmt aber innerhalb von zwei Minuten eine deutliche dunkelgrüne Färbung auf. Verfälschtes Schweinefett ist meist viel höherprocentig mit Oel vermischt, so dass die Grünfärbung dann sofort auftritt und häufig zu einer dunkelblaugrünen wird. Eine später als nach zwei Minuten auftretende Grünfärbung darf nicht berücksichtigt werden. Frisches reines filtrirtes Schweineschmalz giebt stets nur eine rein gelbe Färbung mit dem Reagens. Ist das Fett älter und ranzig, so tritt eine gelbgrüne Farbe auf, die zu einer falschen Deutung nicht verführt, wenn man sie einmal gesehen hat. Ebenso verhält sich reines Schmalz, welches mehrere

---

1) Chem. Ztg. 1899, Rep. 224. 2) Pharm. Ztg. 1900, No. 48.
3) Ztschr. f. öff. Chem. 1900, No. 17.

Tage lang heiss gehalten wurde, doch muss die Erwärmung schon über Wasserbadtemperatur hinausgehen. Die Färbung tritt auch erst vom dritten Tage ab auf. Die kurze Erwärmung des Schmalzes auf ca. 100°, welche zum Filtriren und später eventuell noch zum Verflüssigen des Fettes vor der Ausführung der Reaction nothwendig ist, ist daher ganz unbedenklich.

Auch Welmans [1]) äusserte sich nochmals zu den verschiedenen Kritiken seiner Methode. Er vermuthet, dass keiner der betr. Forscher seine Originalarbeit in Händen hatte, in welcher alle Einwendungen gegen die Methode bereits besprochen sind. Der Zweck der Reaction ist, pflanzliche Fette in thierischen nachzuweisen. Die Reaction soll gleichmässig bei fast allen Pflanzenfetten auftreten, nur nicht bei solchen, welche zur Entfärbung und Entsäuerung eine Behandlung mit chemischen Reagentien erfahren haben. Merkwürdig erscheint es dem Verf., dass fast alle diejenigen, welche sich an der Methode gestossen, sich immer an das nebensächliche Moment des Farbenumschlages von Grün in Blau bei Zusatz von Ammoniak gehalten haben. Verf. schliesst die Reaction auf pflanzliche Oele mit dem Eintreten der Grünfärbung in stark salpetersaurer Lösung ab. Dass die Farbe auf Zusatz von Ammoniak in Blau umschlägt, rührt daher, dass dabei die gelbe Farbe des Reagens es verschwindet und dann das specifische Blau übrig bleibt, während die grüne Farbe als Mischfarbe von Gelb und Blau entsteht. Von besonderer Wichtigkeit ist die Reinheit der Reagentien. Die Herstellung der Reagensflüssigkeit geschieht, wenn man die umständlichere, aber sicherere direct aus Molybdänsäure umgehen will, indem man 20 g phosphormolybdänsaures Natrium mit Hülfe von 10 cc 25%iger Salpetersäure in Wasser zu 100 cc löst. 2 cc, in einem Reagensglase gegen einen weissen Hintergrund betrachtet, müssen eine rein gelbe Farbe zeigen.

Zum Nachweise des Phytosterins und Cholesterins in Fetten. Das Verfahren von Kreis und Wolf [2]) ist inzwischen ausser von Zetzsche auch von mehreren anderen nachgeprüft worden, jedoch haben die Resultate überall zu wünschen übrig gelassen. Dies hat Kreis und Rudin [3]) veranlasst, selbst das Verfahren nochmals zu prüfen, wobei sie fanden, dass allerdings die abgeschiedenen Producte farblos, aber die Ausbeuten sehr gering waren. Da sich nun in dem Filtrate der Kalkseifen auch kein Phytosrin nachweisen liess, musste es an der Extraction der Kalkseifen liegen. Es konnten auch wirklich die Ausbeuten durch mehrmaliges Auskochen mit Alkohol bedeutend erhöht werden. Statt dessen wendeten sie dann eine Extraction im Soxhlet'schen Apparate mit Alkohol während 1 bis 2 Stunden an. Da beim Auskochen mit Alkohol die Kalkseife zusammenschmilzt und der Extraction

1) Ztschr. f. oeff. Chem. 1900, 127 u. 143, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1900, 773.
2) dies. Ber. 1899, 601. 3) Chem. Ztg. 1899, S. 986.

wesentlichen Widerstand entgegensetzt, so wurden niedriger siedende Extractionsmittel versucht, aber weder mit Methylalkohol noch mit Aceton wurden bessere Resultate erzielt. Schliesslich fanden sie, dass die Ausbeuten wesentlich besser wurden, wenn man die fein gepulv. Kalkseifen 1 Stunde unter öfterem Umschütteln mit einem aus gleichen Theilen bestehenden Alkohol-Aethergemisch stehen lässt. Die Neutralisation der Seifenlösung mit Salzsäure ist ebenfalls unnöthig, und das Trocknen der Seife nach der zweiten Verseifung lässt sich durch Zusatz von 20 g Seesand sehr beschleunigen. Diese Seife extrahiren die Verfasser während 1 Stunde mit Aether im Soxhlet-Apparate und krystallisirten den Verdampfungsrückstand aus Alkohol um. Die Resultate waren so sehr gute. Endlich stimmen sie noch der Angabe Zetzsche's bei, dass die Krystallisation unter dem Deckglase instructivere Bilder giebt, als die Bömer'sche Methode des Auskrystallisirens in Schälchen.

Kunstspeisefett als Nahrungsmittel. Vom ernährungsphysiologischen Standpunkte aus sind nach Lührig's[1]) Untersuchungen allerdings Schweineschmalz und Kunstspeisefett als gleichwerthig anzusehen, auf Grund der sonstigen Eigenschaften aber ist dem Schweineschmalz in jeder Beziehung die erste Stelle einzuräumen, da dasselbe ein reines, schmackhaftes Naturproduct ist, während die Kunstspeisefette gewöhnlich ein Gemisch geringwerthiger Fette mit Pflanzenölen darstellen. Der Stearingehalt in denselben giebt bezüglich ihrer Verdauung zu Bedenken kaum Anlass, da dasselbe mit den flüssigen, stearinarmen Pflanzenölen gemischt ist. Mit Rücksicht auf die Schwierigkeit, mit Hülfe der heutigen chemischen Untersuchungsmethoden einen Zusatz von Fremdfetten im Schweinemalz mit Sicherheit nachzuweisen, ist Verfasser der Ansicht, dass es als eine Lücke in der Gesetzgebung anzusehen sei, dass nicht, ähnlich wie bei der Margarine, ein Erkennungsmittel für Kunstspeisefett vorgeschrieben sei.

Die Halphen'sche Reaction zum Nachweis von Baumwollsamenöl hält auch Strzyzowsky[2]) für ganz specifisch. 3 % Baumwollsamenöl können vermittelst derselben mit absoluter Sicherheit nachgewiesen werden. Nach Verfassers Ansicht giebt dasselbe, langsam auf 260° erhitzt, die Reaction nicht mehr. Ist das Baumwollsamenöl nicht über 200° erhitzt worden, so kann man es vermittelst der Halphen'schen Reaction colorimetrisch bestimmen:

Man macht sich verschiedene Mischungen von Cottonöl und Sesamöl oder Olivenöl von 1, 2, 3 % u. s. w. bis zu 90 %, versetzt 2 cc von jeder Mischung mit 4 cc des nothwendigen Reagens (Strzyzowsky schlägt vor, statt 1 % Schwefel 2 % zum Kohlendisulfid hinzuzusetzen) und erhitzt 45 Minuten im Wasserbade. Nach dem Abkühlen und Ersetzen des verflüchtigten Kohlendisulfides (es muss dasselbe Volum wie vor dem Erhitzen, also 6 cc, hergestellt werden) werden die Mischungen in gleiche Reagensgläser gebracht und dieselben verkorkt. Auf diese Weise werden eine Reihe von verschiedenen Färbungen erhalten vom schwachen Rothgelb bis zum tiefsten Himbeerroth. Dieselben halten sich im Dunkeln aufbewahrt nach Strzyzowsky's Ansicht längere Zeit unverändert, so dass man dieselben zum Vergleich bei der Bestimmung des zu ermittelnden Cottonölgehaltes benutzen kann.

Untersuchungen über die Becchi'sche und die Halphen'sche Reaction wurden von Raikow und Tscherweniwanow[3]) mitge-

1) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1900, 87.
2) Pharm. Post 1899, 735. 3) Chem. Ztg. 1899, 1025.

theilt. Die Becchi'sche Reaction giebt die sichersten Resultate in der Modification der italienischen wissenschaftlichen Commission, mit 0,4 %iger Silbernitratlösung, welche auch 0,4 % freie Salpetersäure enthält. Beim Fehlen der freien Säure liefert auch Olivenöl Braunfärbung. Auch die Menge des angewendeten Silbernitrats beeinflusst das Resultat sehr, indem die Empfindlichkeit des Oeles gegen Silbernitrat mit Steigerung der relativen Silbernitratmenge stark wächst, so dass auch reines Oliven- oder Wallnussöl Bräunung ergeben können. Von der Halphen'schen Reaction ist man allgemein der Ansicht, dass sie empfindlicher und sicherer als die Becchi'sche sei. Man führt auch sie am besten genau nach der Angabe von Halphen aus. Das Erwärmen bei der Reaction beschleunigt das Eintreten derselben, sie tritt jedoch auch schon ein bei gewöhnlicher Temperatur in der Sonne oder zerstreutem Tageslichte, in letzterem Falle allerdings erst innerhalb mehrerer Tage. Man kann also die Erwärmung im gewöhnlichen Wasserbade vornehmen. Nach Soltsien soll die Reaction auch ohne Zusatz von Amylalkohol vor sich gehen, sie erreicht aber bei weitem nicht dieselbe Intensität als in Gegenwart von Amylalkohol. Der Gehalt des Schwefelkohlenstoffs an gelöstem Schwefel ist auch nicht gleichgiltig, denn beim Fehlen desselben versagt die Reaction fast ganz, während sie bei Steigerung desselben unempfindlicher wird. In hellen Oelen lassen sich gut noch 0,5 % Cottonöl nachweisen.

Wirkung des Silbernitrats auf die Fettsäuren des Baumwollsamenöls; von Eug. Charabot und March[1]). Die bei der Verseifung von 50 g Baumwollsamenöl gewonnenen freien Fettsäuren werden nach dem Verfahren von Milliau auf dem Wasserbade mit einer 3 %igen Silbernitratlösung behandelt und der hierbei entstehende, braune Niederschlag untersucht. Aus der Untersuchung ging hervor, dass die erwähnten freien Fettsäuren des Baumwollsamenöles eine schwefelhaltige Substanz enthalten. Der durch Silbernitrat hervorgerufene Niederschlag besteht vornehmlich aus dem braunen Silbersalz einer bei 52° schmelzenden und bei 49—50° erstarrenden Fettsäure und Schwefelsilber. Das Olivenöl, welches eine analoge schwefelhaltige Substanz enthält, wird demnach fähig sein, ebenfalls mit Silbernitrat einen mehr oder weniger deutlichen Niederschlag von schwarzem Schwefelsilber zu bilden. Man wird daher gut thun, diese Reaction, sobald es sich um den Nachweis von Baumwollsamenöl im Olivenöl handelt, nur mit Vorsicht anzuwenden.

Maisöl und Baumwollsamenöl; von Morpurgo und A. Goetzi[2]). Die Maiskeime enthalten bis zu 20 % eines goldgelben Oeles, welches in Amerika in ausgedehntem Masse gewonnen wird. Eine Untersuchung von zwei Proben des Maisöles durch die Verfasser ergab folgende Zahlen: Refraction bei 25° (nach Zeis-Wollny) 71,25—70,00, Verseifungszahl 188,11—180,82, Jodzahl 147,60—124,50, Acetylzahl 20,02—22,75, Jodzahl der Fettsäure 151,40 bis 130,20, Schmelzpunkt der Fettsäuren 18°—20°. Baumwollsamenöl unter-

1) Bull. de la Soc. chim. de Paris (3) 21, 552—54.
2) Giornale di farmacia de Trieste.

scheidet sich vom Maisöl hauptsächlich durch die Jodzahl und den Schmelzpunkt der Fettsäuren. In Gemischen beider Oele erhöht sich die Jodzahl proportional zur Menge des Maisöles, während sich umgekehrt der Schmelzpunkt der Fettsäuren erniedrigt. Es zeigen z. B. folgende Gemische die angegebenen Werthe:

Baumwollsamenöl		Maisöl	Jodzahl	Schmelzpunkt der Fettsäuren
1	+	1	115,70	31—32°
2	+	1	111,205	4—34,5°
1	+	2	118,30	9—30°
3	+	1	110,80	35—36°
4	+	1	107,40	—

Bei Zusatz von 25 % Maisöl zum Baumwollsamenöl ändert sich weder die Jodzahl noch der Schmelzpunkt in dem Maasse, dass man daraus eine Verfälschung des Baumwollsamenöls folgern könnte. Das Vermischen beider Oele erscheint auch nicht lohnend, da das Maisöl theuerer ist als Baumwollsamenöl, auch wird das letztere durch Maisöl eher verbessert als verschlechtert, indem durch diesen Zusatz sein Erstarrungspunkt erniedrigt wird. Die Gegenwart von Baumwollsamenöl in Maisöl lässt sich mittelst der Becchi'schen Reaction leicht nachweisen. In ihrem Aeusseren und im Geruch sind beide Oele schwer zu unterscheiden. Ein Gemisch aus gleichen Theilen Oel und Aether giebt mit 5 Vol. Alkohol von 95 % beim Schütteln eine Emulsion, aus welcher sich das Oel nach und nach ausscheidet. Filtrirt man den Aether-Alkohol ab und verdampft das Filtrat, so erhält man bei Gegenwart grösserer Mengen von Maisöl einen Rückstand, der den Geruch der Polenta besitzt.

Kritische Besprechungen der Untersuchungsmethoden und in der Litteratur angegebenen physikalischen und chemischen Constanten der *Cacaobutter* wurden von P. Welmans[1]) und K. Dieterich[2]) veröffentlicht. Für die Bestimmung des Schmelzpunktes genügt es nach Welmans nicht, die Capillaren mit der Cacaobutter 24 Stunden bei niedriger Temperatur (etwa 10°), wie es das Arzneibuch vorschreibt, liegen zu lassen, sondern dieselben müssen, wie auch schon Filsinger anführte, mindestens 6—8 Tage liegen. Welmans empfiehlt daher, die Cacaobutter aus den Tafeln mit der Capillare auszustechen, was nach einiger Uebung leicht auszuführen ist, indem man die Capillare senkrecht auf die Tafel stellt, rasch etwa 3 mm tief eindrückt, dann eine Drehung der Capillare ausführt und wieder tiefer sticht, oder dasselbe an einer anderen Stelle wiederholt, bis die Fettschicht etwa 1 cm hoch ist. Die Bestimmung der Säure- und der Verseifungszahl ist so wichtig, dass das Arzneibuch dieselbe hätte aufnehmen müssen. Die Angaben Welmans werden von Dieterich im Wesentlichen bestätigt.

Kunerol, Ersatz für Cacaobutter, ist nach Mansfeld[3]) eine Mischung von Cocos- und Palmkernfett. Verseifungszahl 252,3, Schmp. 30,5°, Säuregrad 0,4.

Carapafett (Andiroba- oder Tolucanaöl), aus dem Samen des Carapaholzbaumes, der im Sudan, in Guyana und auf den Molukken in grossen Mengen wächst, ist wegen seines hohen Palmitin- und Stearingehaltes (die Jodzahl desselben ist 48) bei der Seifenfabrikation ein vollwerthiges Ersatzmittel für den Talg und technisch von grosser Bedeutung. Das Fett wird

1) Pharm. Ztg. 1900, 959. 2) ebenda 987.
3) Ztschr. Oesterr. Apoth.-Ver. 1899, 774.

durch Pressen oder Kochen der Carapanüsse gewonnen, ist kein öliges Product, sondern ein Fett von Butterconsistenz. Dasselbe ist weiss, halb durchsichtig, fast geschmacklos, wenig riechend; im geschmolzenen Zustande bildet es ein schwach gelbliches Oel. Der durch Abpressen erhaltene flüssige Antheil ist wegen seiner Schlüpfrigkeit ein vorzügliches Schmiermittel für feinere Maschinen. Da das Carapafett bei der Soltsien'schen Wulstprobe sich ganz analog dem deutschen Schweineschmalz verhält, so würde es sich vorzüglich zur Verfälschung des Schmalzes eignen[1]).

Zur Kenntniss des Cedernnussöles; von Leo v. Schmoelling[2]). Das etwa ein Jahr alte Oel aus den Nüssen der sibirischen Ceder (Pinus cembra), welches Verf. untersuchte, war von goldgelber Farbe und einem sehr angenehmen, milden, obgleich schon etwas ranzigen Geschmack. In kaltem Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Benzol war es schwer, in Petroläther, Chloroform, Aceton und Amylalkohol leicht löslich. Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzol lösten es in der Wärme. Wurden nach Glaessner zu 2 cc Oel ebensoviel rauchende Salpetersäure gegeben, so bildete sich an der Berührungsstelle eine dunkelrothe Zone, die nach 24 Stunden noch nicht verschwunden war. Die Constanten des Oeles sind folgende:

	Oele	Fettsäuren.
Specifisches Gewicht	0,930	—
Hehnersche Zahl	91,97	—
Verseifungszahl	191,80	—
Jodzahl	159,20	161,3
Säurezahl	3,25	193,0
Glyceringehalt	10,31	—
Flüchtige Fettsäuren	3,77	—
Freie Fettsäuren	1,60	—
Gesammtmenge der Fettsäuren. .	95,74	—
Mittleres Molekulargewicht . . .	280	290
Acetylzahl der Fettsäuren nach 6tägig. Stehen in verschlossener Flasche	—	81,9
Flüssige Fettsäuren	—	87,0%
Unverseifbares	1,3%	—
Erstarrungspunkt	—	11,3
Jodzahl der flüssigen Fettsäuren .	—	184,0
Temperaturerhöhung n. Maumené	98°	

Zur Firnisbereitung eignet sich das Oel nicht.

Zur Kenntniss der Cocosfettsäuren; von F. Ulzer[3]). Zur Bestimmung des mittleren Molekulargewichts der leicht flüchtigen Fettsäuren der Cocosfette und zur Ermittelung der Quantität dieser Fettsäuren in den beiden Cokosfetten Palmin und Kunerol wurde das von Henriques angewendete Verfahren des Abdampfens, Trocknens und Wägens der neutralen Seifenlösung benutzt. Das mittlere Molekulargewicht ergab sich für die bei der Bestimmung der Reichert-Meisl'schen Zahl abdestillirten leicht flüchtigen Fettsäuren bei Palmin zu 123,3, bei Kunerol zu 121,5. Demnach konnten die Mengen dieser leicht flüchtigen Fettsäuren bei Palmin zu 2,09% bei Kunerol zu 2,02% berechnet werden. Weitere Untersuchungen lehrten, dass das Cocosfett erheblichere Mengen von Palmitinsäure nicht enthält, dass hingegen der Gehalt an Myristinsäure im Gegensatz zu den Angaben von Goergeys ein beträchtlicher ist. Auch konnte die Gegenwart von Oelsäure, welche bei der Oxydation Dioxystearinsäure lieferte, mit Sicherheit nachgewiesen werden. Der

1) Pharm. Ztg. 1900, 300. 2) Chem. Ztg. 1900, S. 815.
3) Chem. Rev. d. Fett- u. Harz-Ind. 1899, 203; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1900, 441.

Jodzahl nach würde sich der Gehalt des Cocosfettes an Oelsäure zu ca. 10% berechnen. Demnach enthält das untersuchte Cocosfett ca. 2,32% Triglyceride leicht flüchtiger Fettsäuren (hauptsächlich Kapron- und Kaprylsäure) und ca. 10,45% Trioleïn, während der Rest der Hauptmasse nach aus Trilaurin und Trimyristin besteht, neben welchen Glyceriden auch etwas von demjenigen der Kaprinsäure vorhanden ist. Das Vorkommen von Tripalmitin im Cocosfett ist zweifelhaft.

Einen Beitrag zur Kenntniss des Makassaroeles veröffentlichte J. J. A. Wijs[1]).

1651 Proben von *Olivenöl* untersuchte Tem. Zammit[2]) in Malta im Jahre 1898. Das spec. Gew. der Proben schwankte von 0,911—0,9197. 23 mit Cottonöl gefälschte Oele hatten ein spec. Gew. über 0,915. Z. beobachtete, dass das spec. Gew. des Oeles mit steigendem Gehalt an freier Oelsäure abnimmt, Cottonöl vermindert den Gehalt an freier Oelsäure. Zum Nachweis des letzteren Oeles erwies sich die Halphensche Reaction brauchbar. Von den 23 mit Cottonöl gefälschten Proben kamen die meisten (18) über Triest; eine Probe aus Marseille enthiel Leindotteröl.

Zur Bestimmung der freien Fettsäuren im Olivenöle wendet man nach Russell W. Moore[3]) eine Pipette an, welche genau 7,05 g Oel fasst, schüttelt das Oel mit 50 cc 10%iger Salzlösung und titrirt mit $^1/_4$-Normal-Lauge unter Zusatz von Phenolphthaleïn unter kräftigem Umschütteln. Da 7,05 genau das Viertel des Normalgewichtes der Oelsäure ist und mit $^1/_4$-Normallösung titrirt wird, so giebt die Anzahl der verbrauchten cc der letzteren den Procentgehalt der im Oel enthaltenen freien Fettsäuren als Oelsäure an. Die Methode wird für den Import von Olivenölen nach den Vereinigten Staaten angewendet. Bei festen Fetten muss man die Salzlösung vorher erwärmen.

Mandelöl. Das im Handel befindliche Mandelöl ist nach W. C. Allen und E. T. Brewis[4]) meist aus bitteren Mandeln gewonnen und unterscheidet sich nicht von dem aus süssen Mandeln gepressten. Der Oelgehalt wird in der Litteratur meist zu hoch angegeben und übersteigt 45% in süssen und 38% in bitteren Mandeln nicht. Je nach der Herkunft, den klimatischen und den Bodenverhältnissen der Ursprungsländer, als welche Marokko, kanarische Inseln, Portugal, Spanien, Frankreich, Italien, Sicilien, Syrien und Persien in Frage kommen, sind die Oele verschieden; man kann nicht vollkommene Gleichmässigkeit bei dem Ausfall der Farbreactionen usw. erwarten, obgleich die Unterschiede nur gering sind und keine Schwierigkeiten beim Nachweis von Verfälschungen verursachen. Die Verfasser sind der Ansicht, dass Verfälschung des Mandelöles verhältnissmässig selten vorkommt, häufiger Substitution durch Pfirsich- oder Aprikosenkernöl; diese letzteren Oele aber werden sehr häufig mit Baumwollsamen-, Sesam-, Mohn-, Oliven- und Arachisöl verfälscht. Nur ein einziges von 7 untersuchten Mustern Pfirsichkernöl erwies sich als unverfälscht.

Mandelöl aus süssen Mandeln. Die Jodaufnahmefähigkeit selbstgepresster, von Schimmel u. Co. untersuchter Oele aus bester

1) Chem. Rev. d. Fett- u. Harz-Ind. 1900, 46; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1900, 781. 2) Rev. intern. falsif. 1899, 85.
3) Chem. Ztg. 1900, Rep. 122. 4) Pharm. Journ. 1900, July 28, 87.

Bari- und sicilianischer Frucht betrug 96 bis 98 Th. auf 100 Th. des Oeles (das D. A.-B. IV verlangt mindestens 95, höchstens 100). Durch die Jodzahl allein kann allerdings eine Verfälschung des Mandelöles mit Pfirsichkern- oder Rüböl nicht erkannt werden; denn die Jodzahl des ersteren beträgt etwa 99, die des letzteren 100. Dagegen kann eine Verfälschung mit grösseren Mengen Provenceröl sowie mit Leinöl, im ersten Falle durch Erniedrigung, im andern durch Erhöhung der Jodzahl, nachgewiesen werden, da reines Provenceröl Jodzahlen von 81 bis 84, gutes, frisches Leinöl solche von 170 bis 180 aufweist. Ein von Schimmel & Co. untersuchtes Gemisch von 75 % Mandelöl und 25 % Provenceröl zeigte die Jodzahl 93; ein solches von 50 % Provenceröl die Jodzahl 89 [1]).

Robert Hermann [2]) hat auf Veranlassung von G. Kassner *das fette Oel des Quittensamens*, welches er mittelst Aether extrahirte, untersucht. Das Oel wies folgende Constanten auf: Säurezahl = 31,7, Köttstorfersche Zahl = 181,75, Hüblsche Jodzahl = 113, Reichert-Meisslsche Zahl = 0,508, Hehnersche Zahl = 95,2. Es enthält eine flüssige, ungesättigte Säure von der Zusammensetzung $C_{17}H_{32}(OH)$ COOH und mindestens zwei verschiedene gesättigte Fettsäuren. Die eine derselben wurde als Myristinsäure erkannt. Die Säuren sind zumeist als Glyceride vorhanden; es wurden aus dem Oel 4,10 % Glycerin gewonnen.

Rennthiertalg. Der Rennthiertalg hat folgende chemische Zusammensetzung: Stearinsäure 60 %, Oleinsäure 38,5 %, Palmitinsäure 1,5 %. Schmelzpunkt 48°, Jodzahl 35,8, Verseifungszahl 194,7. Es kommt demnach der Talg dem Hammeltalg am nächsten. Bei der Verwendung zur Herstellung von Kerzen hat das Rennthierfett den Vorzug, dass die Kerzen beim Brennen nicht fliessen [3]).

Bei der Beurtheilung von *Schweineschmalz* ist nach A. Prager [4]) ein Festhalten an den Grenzzahlen wenig angebracht. Liegt die Jodzahl eines Fettes wenig unter der nach den Vereinbarungen obersten Grenze, tritt dagegen auch nur eine der Reactionen nach Becchi, Welmans oder mit Salpetersäure ein, so liegt Verdacht der Verfälschung mit Baumwollsamenöl vor, welche durch die Phytosterinprobe nachzuweisen ist. Liegt die Jodzahl eines Schweinefettes wenig über der Grenzzahl, so kann dasselbe trotzdem noch als reines Fett zu betrachten sein, sobald keine der genannten Reactionen eintritt, event. ist auch die Phytosterinprobe entscheidend. In zweifelhaften Fällen benutzt Verf. zur Vorprüfung die Braunfärbung mit Salpetersäure. Reines filtrirtes Schweinefett, mit dem gleichen Volumen Salpetersäure vom spec. Gew. 1,37 geschüttelt, zeigt keine Farbenänderung.

Entfärbung von Schmalz. In das flüssige Schmalz von 75—80° C. führt man Chlorcalciumpulver ein, arbeitet das Gemisch stark durch und bringt es dann in eine Filterpresse, mittelst welcher der Zusatzstoff zusammen mit den färbenden Eisensalzen aus dem Gemische ausgeschieden wird. D. R. P. 105671. Schmalz-Rafin. Aktges. vorm. E. Reye, Hamburg [5]).

Afrikanisches Sesamöl aus dem Versuchsgarten bei Lome in

1) Schimmel & Co., Bericht Octob. 1900.
2) Arch. d. Pharm 1899, S. 358. 3) Ztschr. f. angew. Chem. 1900, 167.
4) Ztschr. f. öff. Chem. 1899, S. 416. 5) Chem. Ztg. 1900, S 127.

Afrika untersuchte Utz[1]) im Vergleich mit levantischem und indischem Sesamöl. Der chemischen Untersuchung nach unterschieden sich die drei Proben nur wenig von einander. Die Baudouinsche Reaction trat bei dem afrikanischen Oel bei Weitem am stärksten auf. Verf. führt dies auf die Angabe Soltsien's zurück, dass die Stärke dieser Reaction mit der Farbe der Samen, aus denen das Oel gepresst wird, zusammenhängt. Die afrikanischen Sesamsamen sind dunkelbraun gefärbt, daher die starke Rothfärbung. Aus gelben Samen gepresstes Oel giebt eine schwächere Färbung, der Farbstoff ist demnach in den Samen bereits vorhanden. Auch an diesen frischen Oelen konnte Utz feststellen, dass ein Zusatz von 0,5 % Sesamöl in anderen Oelen vermittelst der Baudouin'schen Reaction nicht mehr nachweisbar ist, wohl aber sicher 1 %. Ein Zusatz von 5 % Margarine würde demnach in der Butter mittelst derselben nicht mehr nachweisbar sein. Dagegen lässt sich mit Zinnchlorür nach Soltsien noch 0,5% Sesamöl als Zusatz in anderen Oelen deutlich nachweisen. Es ist demnach letztere Reaction als die empfindlichste und sicherste der bis jetzt bekannten Reactionen auf Sesamöl zu bezeichnen.

Das Oel der Sojabohnen in chemisch-sanitärer Hinsicht; von A. Nikitin[2]).

Fleisch und Fleischwaaren.

Unterschied zwischen weissem und dunklem Fleisch für die Krankenernährung. Offer und Rosenquist[3]) haben umfangreiche Untersuchungen über stickstoffhaltige Extraktivstoffe, worunter das Kreatin, Xanthinbasen, Fleischsäure zu verstehen sind, an den verschiedensten weissen und dunklen Fleischsorten angestellt, um festzustellen, ob ein wesentlicher chemischer Unterschied zwischen beiden für die Krankenernährung speciell bei Gicht und Nierenerkrankungen bestehe. Bekanntlich wird das erstere, wozu man das Fleisch von Kälbern, Lämmern, Geflügel und Fischen rechnet, vorzugsweise bei diesen Krankheiten verordnet; man ging von der Ansicht aus, dass in dem dunklen Fleisch (Ochsen, Hammel, Reh, Schinken etc.) viel mehr stickstoffhaltige Extractivstoffe enthalten seien, die dem Körper mehr Eiweiss zuführen und dadurch eine erhöhte Harnsäurebildung bewirken, als in dem weissen Fleisch. Weissfleisch-Curen sind daher sehr beliebt, das weisse Fleisch gilt gewissermaassen für nicht ganz vollwerthig, da es als eine Art Zwischenstufe animalischer Kostform und Vegetarismus gilt. Verfasser sind nun auf Grund ihrer Untersuchungen, die sie an den verschiedensten rohen Fleischsorten, welche vorher von Fett, Fascien und Sehnen möglichst befreit waren, indem sie den Gesammtstickstoff, Extractivstickstoff und die Basen bestimmten, zu dem Ergebniss gekommen, dass eine principielle Unterscheidung der beiden Fleischsorten für die Krankenernährung unbegründet sei, ein wesentlicher Unterschied sowohl in der Summe der stick-

1) Pharm. Ztg. 1900, 190—191.
2) Wratsch. 1900, 674; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1900, 780.
3) Berl. Klin. Wochenschr. 1899, No. 43—44.

stoffhaltigen Extractivstoffe, wie in der Summe der Fleischbasen nicht bestehe, und es ein unbegründetes Vorurtheil sei, wenn man den Patienten hierin Einschränkungen auferlege. In einer Erwiderung nun erklärt Senator die Arbeit von Offer und Rosenquist für nicht einwandsfrei, da dieselben nicht auch die stickstofffreienExtractivstoffe, die möglicherweise einen Unterschied zwischen beiden Fleischsorten bedingen könnten, mit in die Untersuchung hineingezogen hätten, sodann hätten die Untersuchungen nicht in rohem, sondern in gekochtem oder gebratenem Zustande stattfinden müssen, da durch diese Zubereitung die Zusammensetzung auch bezüglich der Extractivstoffe geändert würde. Wenn nun auch für die Feststellung des Unterschieds des weissen und dunklen Fleisches die stickstoffhaltigen Extractivstoffe in erster Linie in Frage kommen, da es bei den stickstofffreien Extractivstoffen nur um Milchsäure, Spuren von Buttersäure, Essigsäure, Ameisensäure, ferner Inosit und Glykogen, also durchaus um unschädliche Substanzen sich handelt, so wäre es doch wünschenswerth gewesen, das Offer und Rosenquist auch die Bestimmungen, zumal nur wenig einwandsfreie Analysenresultate in der Litteratur vorhanden sind, mit in den Bereich ihrer Untersuchungen hineingezogen hätten.

Ein Verfahren zur Bestimmung des Bindegewebes im Muskel hat E. Schepilewsky[1]) ausgearbeitet. 20—50 g Muskelfleisch (je nach dem Sehnengehalt mehr oder weniger) werden in Streifen zerschnitten und mit immer neuen Mengen Wasser im Mörser zerrieben; das Wasser wird jedesmal durch ein feines Drahtsieb gegossen. Dieses Auswaschen wird fortgesetzt, bis das Waschwasser klar abläuft. Das auf dem Sieb befindliche zerrissene Bindegewebe wird nochmals in gleicher Weise behandelt und dann zur Lösung der Eiweissstoffe mit 5 %iger Natronlauge zerrieben und 15 Stunden stehen gelassen. Die Lauge verseift ausserdem das Fett und entzieht dem Bindegewebe, welches aufquillt, den grössten Theil des Mucins. Nach 15stündigen Stehen wird die alkalische Flüssigkeit durch eine gelochte Porcellanscheibe, die mit einer Schicht reiner Watte überzogen ist, abfiltrirt und der Niederschlag solange gewaschen, bis das Filtrat nicht mehr opalisirt. Der Niederschlag wird sammt der Watte in einen Kolben gebracht und mit schwacher etwa 0,5 %iger Natronlauge 5—10 Minuten zum schwachen Sieden erhitzt. Dabei werden das Kollagen und das noch vorhandene Mucin gelöst, während nur die elastischen Fasern ungelöst bleiben. Die Lösung wird filtrirt, und das Filter mit heissem Wasser ausgewaschen. Zur Entfernung des Mucins wird das Filtrat mit Essigsäure angesäuert, wodurch das Mucin nach einiger Zeit ausfällt und sich gleichzeitig Fettsäuren abscheiden. Man filtrirt und bestimmt im Filtrat den Stickstoff nach Kjeldahl. Bei je 2 Versuchen wurden gefunden: in Rindfleisch vom Gesässmuskel 0,44—0,48 % Leim, im Rindfleisch vom Wadenmuskel 0,58 – 061 % vom Filet 0,21—0,19 % Leim.

Zur quantitativen Bestimmung des Glykogens; von Jos. Weidenbaum[2]). Nach dem Verfahren von Brücke-Külz wird das Fleisch durch Kochen mit 2 %iger Kalilauge gelöst, aus der Lösung durch Salzsäure und Kalium-Qecksilberjodid die Eiweissstoffe gefällt, und aus dem Filtrat das Glykogen durch Zusatz von Alkohol ge-

1) Arch. f. Hyg. 1899, 348; d. Ztsch. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1900, 27.

2) Arch. f. d. ges. Physiol. 1899, 113; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1900, 27.

fällt. Verf. stellte durch Versuche folgendes fest: Durch Zusatz von 96 Vol.%igem Alkohol und etwas Kochsalzlösung zu einer wässrigen Glykogenlösung wird das Glykogen quantitativ gefällt. Durch Kochen mit 2%iger Kalilauge wird das Glykogen stark angegriffen; bei neunstündigem Kochen von etwa 1 g Glykogen mit 100 cc 2%iger Kalilauge wurden 15,9 und 18,7% Glykogen nicht wieder gefunden. Durch die Einwirkung des Brücke'schen Reagens wurden je nach den Verhältnissen 1,5—10% des angewandten Glykogens der Bestimmung entzogen. Weiter wurde glykogenfreier Fleischbrei mit gewogenen Mengen Glykogen versetzt und letzterer bestimmt; bei 3stündigem Kochen mit 2%iger Kalilauge gingen 7% bei 9stündigem Kochen 12,5 - 20,7% Glykogen verloren. Verf. schliesst aus diesen Versuchen, dass das Külz'sche Verfahren zur Bestimmung des Glykogens mit starken Fehlern behaftet ist.

Ebenso wie Weidenbaum hat auch E. Pflüger[1]) festgestellt, dass bei dem Külz'schen Verfahren *zur Bestimmung des Glykogens* ganz beträchtliche Mengen (bis zu 21,7%) des letzteren verloren gehen. Eine Hauptfehlerquelle des Verfahrens besteht namentlich darin, dass der durch Salzsäure und Kalium-Quecksilberjodid erzeugte Eiweissniederschlag beträchtliche Mengen Glykogen eingeschlossen enthält. Dieses eingeschlossene Glykogen durch Auswaschen mit verdünnter Kalium-Quecksilberjodidlösung nach Angabe von Külz wieder zugewinnen, ist nicht möglich, sondern man muss den Niederschlag wieder in 2%iger Kalilauge lösen und nochmals ausfällen; bei Gegenwart von viel Glykogen muss dieses Auflösen und Ausfällen mehrmals wiederholt werden. Beim Kochen von reinem Glykogen mit 2%iger Kalilauge wird dasselbe stark angegriffen, nicht jedoch, wenn, wie es bei der Bestimmung im Fleisch der Fall ist, grosse Mengen Eiweiss zugegen sind. Durch die Salzsäure und die Kalium-Quecksilberjodidlösung geht nur wenig Glykogen verloren. Ebenso ist die Ausfällung des Glykogens durch kochsalzhaltigen Alkohol so vollständig, dass höchstens 2% der Gesammtmenge des Glykogens in Lösung bleiben. Unter Umständen kann aber auch ungelöstes und gelöstes Glykogen durch das Filter gehen und selbst wenn das Filtrat ganz klar ist, kann es noch kleine Mengen Glykogen enthalten. Das Abfiltriren des gefällten Glykogens darf deshalb erst vorgenommen werden, wenn der Niederschlag sich vollständig abgesetzt hat, und die Flüssigkeit ganz klar geworden ist. Das Glykogen ist selbst in ziemlich trocknem Zustande beim Aufbewahren im Exsiccator sehr leicht zersetzlich, indem es durch Fermente in Glykogendextrin verwandelt wird, das sich der Bestimmung nach Külz entzieht. Das Trocknen des Glykogens erfolgt zweckmässig durch längeres Erhitzen im Wassertrockenschranke. Beim Trocknen bei höherer Temperatur (118 bis 120°) entstehen Verluste durch Zersetzung. Um den wahren Ge-

1) Pflügers Arch. f. d. ges. Physiol. 1899, 120; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1900, 28.

halt des gewonnenen Glykogens zu ermitteln, muss man dasselbe durch Inversion mit Salzsäure in Dextrose verwandeln und letztere bestimmen. Pflüger giebt zur quantitativen Bestimmung des Glykogens folgendes Verfahren an:

In einem Becherglase von 1 Liter Inhalt bringt man 200 cc 2%ige Kalilauge und 200 cc Wasser zum Kochen und trägt 100 g des zu untersuchenden, fein gewiegten Fleisches u. s. w. ein, ohne dass die Flüssigkeit aus dem Kochen kommt. Man erhitzt so noch 10 Minuten, bringt dann das Becherglas in ein siedendes Wasserbad und bedeckt es mit einem Uhrglase. Wenn nur noch einige ungelöste Flocken vorhanden sind, filtrirt man die Flüssigkeit durch Glaswolle wäscht gut aus und engt auf 200 cc ein. Bis zur völligen Lösung ist bei dem Fleische aller Säugethiere mehrstündiges Kochen erforderlich. Zu der erhaltenen Fleischlösung setzt man 12 cc Salzsäure vom spec. Gew. 1,114, zertheilt die enstehenden Klumpen durch Rühren, fügt unter fortwährendem Rühren noch 4 cc Salzsäure sowie 50 cc Kalium-Quecksilberjodidlösung hinzu und zertheilt die Klumpen. Man setzt dann abwechselnd kleine Mengen Salzsäure und Kalium-Quecksilberjodidlösung hinzu, bis hierdurch keine milchige Trübung mehr entsteht. Setzt sich der Niederschlag rasch ab, so kann man bald filtriren, bleibt die Flüssigkeit trübe, so lässt man über Nacht stehen. Meist geht die Flüssigkeit trübe durch das Filter, auch wenn gar kein Glykogen vorhanden ist, der Eiweissniederschlag setzt sich in der Regel als fester Kuchen am Boden ab, sodass nur kleine Mengen aufs Filter kommen. Man löst nun den Eiweissniederschlag wieder in 200 cc 2%iger Kalilauge und fällt nach Zusatz von 200 cc Wasser wie vorher mit Salzsäure und Kalium-Quecksilberjodid; das Filtrat vereinigt man mit dem zuerst gewonnenen.. Dieses Lösen und Wiederausfällen wiederholt man so oft, bis das Filtrat sich auf Zusatz der 2—3 fachen Menge Alkohol nicht mehr trübt. Die vereinigten Filtrate füllt man auf 2 Liter auf, fällt aus einem aliquoten Theil der Lösung, das Glykogen durch Zusatz des doppelten Volumens Alkohol von 96% und lässt bis zum vollständigen Klarwerden stehen. Fällt das Glykogen in Flocken oder Körnchen aus so ist es leicht auf einem gewogenen Filter zu sammeln, scheidet es sich aber in durchsichtigen, harzartigen Tröpchen ab, die sich am Boden oder an den Wandungen als farbloser Firnis festsetzen, so giesst man die alkoholische Flüssigkeit ab, löst das Glykogen in wenig Wasser und fällt die Lösung in einem kleinen Bechergläschen wieder mit der 3-4 fachen Menge Alkohol unter Zusatz einiger Tropfen conc. Kochsalzlösung. Fällt das Glykogen auch jetzt noch harzig aus, so lässt man die Flüssigkeit vollständig klar werden, filtrirt den klaren Alkohol ab und füllt das Becherglas mit Alkohol von 96%; nach 24 Stunden wird das Glykogen weiss und löst sich von der Gefässwandung ab. Mit Hülfe eines Glasstabes lässt es sich dann leicht auf das Filter bringen. Das auf dem Filter gesammelte Glykogen wird dreimal mit kochsalzhaltigem Alkohol von 66 Vol.% gewaschen. Erscheint das Glykogen alsdann noch durch Jod gefärbt, so löst man es nochmals in heissem Wasser und fällt nochmals mit Alkohol, der Niederschlag wird dreimal mit Alkohol von 96%, dreimal mit Aether und dreimal mit absolutem Alkohol gewaschen, an einem warmen Ort (60 bis 80°) der Alkohol verdunstet und dann in einem Wägegläschen im Wassertrockenschranke getrocknet; hierzu sind mindestens 72 Stunden erforderlich. Zur Bestimmung des Glykogens in den Niederschlägen invertirt man einen gewogenen Teil desselben durch 3—4 stündiges Erhitzen mit 100 bis 200 cc 2%iger Salzsäure auf dem siedenden Wasserbade und bestimmt die entstandene Dextrose. Letztere wird auf Glykogen ($C_6H_{10}O_5$) umgerechnet, und zu dem Ergebnisse werden 12% als Correctur wegen des stattgehabten Glykogenverlustes hinzugezählt.

Eine erheblich einfachere Modification dieser Methode wurde

von E. Pflüger und J. Nerking[1]) ausgearbeitet. Nach derselben verfährt man folgendermaassen:

100 cc einer Fleischlösung, die 3 g Kalilauge und 10 g Jodkalium enthält, werden mit 50 cc Alkohol von 96 °/₀ versetzt. Nach dem Abfiltriren des hierdurch entstandenen Niederschlages lässt sich in dem klaren, mit Salzsäure neutralisirten Filtrat bei Anwendung der Methode von Külz kein Glykogen mehr nachweisen. Das auf dem Filter befindliche Glykogen wäscht man wiederholt mit einer Lösung aus, die aus 100 cc Wasser, 3 g Kalilauge, 10 g Jodkalium und 50 cc Alkohol von 96 °/₀ besteht, löst dann das weissgewordene Glykogen in heissem Wasser, lässt abkühlen und fügt nach dem Ansäuern mit etwas Salzsäure Kalium-Quecksilberjodidlösung hinzu. Hierbei erhält man entweder gar keine, oder doch nur eine sehr geringe Fällung von Eiweiss. Das Glykogen wird dann im Filtrat durch Zusatz von 96 °/₀igem Alkohol wieder ausgefällt und in derselben Weise wie nach der oben angegebenen Methode bestimmt.

Bemerkungen zu der von E. Pflüger und J. Nerking angegebenen Methode zur Bestimmung des Glykogens; von E. Pflüger[2]).

Umfassende Untersuchungen über die *Isolirung von Glykogen aus Pferdefleisch und aus Fleischpräparaten* wurden von G. Breustedt[3]) ausgeführt. Verf. machte ebenfalls auf Uebelstände der Methode von Külz und Brücke aufmerksam und stellte eine Reihe von Versuchen mit alkoholischer Kalilauge an Stelle der wässrigen an, wobei sich herausstellte, dass zwar auch bei Anwendung alkoholischer Kalilauge noch erhebliche Verluste an Glykogen eintreten, dass dieselbe aber trotzdem der wässrigen Lauge vorzuziehen ist, namentlich auch aus folgenden Gründen: I Die Lösung der Fleischmasse vollzieht sich ungleich schneller als bei Verwendung wässriger Kalilauge. Liegt frisches Fleisch vor, so ist die Lösung längstens in 20—30 Minuten eingetreten. Scharf geräucherte und mehr oder weniger ausgetrocknete Fleischwaaren nehmen etwa 1 Stunde Zeit in Anspruch. — II Der weitaus grösste Theil der Eiweissstoffe wird zunächst ohne Zuhülfenahme von Brücke'schem Reagens entfernt. Erst nach Lösung des Rohglykogens in Wasser bedarf es einer geringen Menge des Reagens zur Reinigung. Es liegt hierin eine Ersparniss an theurem Reagens. — III Da man bei der Lösung des isolirten Rohglykogens selten mit grösseren Flüssigkeitsmengen als 100 cc zu thun hat, so tritt eine erhebliche Ersparniss an Alkohol ein. — IV Die ganze Arbeit vollzieht sich in kurzer Zeit. — Der Arbeitsgang ist folgender:

100 g der sehr gut zerkleinerten evtl., vorher durch wiederholtes Durchkneten mit warmen Petroläther und Dekantiren entfettete Fleischfabrikate werden in einem Becherglase mit 25 cc Wasser und 100 cc 95 °/₀igen Alkohol angerührt. Man setzt nun bei frischem Fleisch 7 g Aetzkali, bei geräucherten oder ausgetrockneten Fleischpräparaten 10—15 g Aetzkali hinzu und erwärmt auf dem Wasserbade bis die Fleischfaser zertört ist, was durch öfteres Umrühren beschleunigt wird. Man ergänzt nun mit Alkohol auf 350 cc und lässt solange bei etwa 40° stehen bis die Ablagerung der nicht gelösten Theile, welche auch das gesuchte Glykogen einschliessen, eingetreten ist.

1) Pflügers Arch. f. d. ges. Hyg. 1899, 531; d. Ztschr. f. Unters. der Nahr.- u. Genussm. 1900, 478.
2) ebenda. 3) Arch. d. Pharm. 1899, 637.

Die klare Flüssigkeit wird nun durch Glaswolle abgegossen, der Rückstand zweimal mit 60—75 cc 60%igem Alkohol dekantirt, die Glaswolle dann zu dem Rückstande in das Becherglas zurückgebracht und der Alkohol durch Erwärmen auf dem Wasserbade verjagt. Dann fügt man etwa 25 cc Wasser zu dem Rückstande, säuert mit Salzsäure an, fügt solange Brücke'sches Reagens hinzu bis keine Fällung mehr entsteht, filtrirt ab, wäscht mit etwas Wasser nach, das mit einigen Tropfen Salzsäure und Brücke'schem Reagens versetzt ist, fällt das Filtrat mit der doppelten Menge 95%igem Alkohol, filtrirt nach kurzer Zeit ab, durchsticht das Filter, spritzt den Niederschlag mit wenig heissem Wasser in ein Becherglas, lässt erkalten, säuert die häufig trübe Flüssigkeit mit Salzsäure an, fällt mit einigen Tropfen Kalium-Quecksilberjodidlösung die etwa noch gelöst vorhandenen Eiweisskörper, filtrirt, wäscht nach, versetzt das Filtrat mit dem doppelten Volumen Alkohol, filtrirt sofort auf ein bei 110° getrocknetes und gewogenes Filter ab, wäscht erst mit Alkohol, dann mit Aether, trocknet bei 110° und wägt.

Verf. hat ferner eine grosse Anzahl von Versuchen mit Würsten welche Pferdefleisch in Mengen von 10, 25, und 50% enthielten, angestellt um festzustellen ob es möglich ist, mit Sicherheit die Gegenwart von Pferdefleisch in geräucherten Wurstwaaren, namentlich bei gleichzeitiger Gegenwart von Stärke und stärkehaltigen Gewürzen (Pfeffer) nachzuweisen. Diese Versuche haben ergeben, dass bei Gegenwart von Stärke und Pfeffer unter Anwendung von Alkalien zur Isolirung des Glykogens mit Jod Reactionen erhalten werden, welche zur Täuschung Veranlassung geben, und eine Trennung der Stärke von Glykogen nöthig machen, welche aber nur schwierig ausführbar ist. Es ist deshalb die Verwendung von Alkalien zu vermeiden und zur Isolirung des Glykogens, wie auch Braeutigam angiebt, nur die Extraction mit Wasser anzuwenden, wenngleich diese Arbeitsweise sehr häufig im Stiche lässt. Ob aus dem gefundenen Glykogen wirklich Rückschlüsse auf die Gegenwart von Pferdefleisch gemacht werden dürfen, ist noch eine offene Frage, da auch Rindfleisch häufig Glykogen enthält. Andererseits kann eine, namentlich alte, Wurst, welche thatsächlich bis 50% Pferdefleisch enthält, sehr leicht auch keine Glykogenreaction liefern, wenn nur mit Wasser extrahirt wird. Bei Anwendung von Alkalien wird man zwar auch aus alten Würsten noch geringe Mengen Glykogen isoliren können, es bleibt dann aber die durch etwa vorhandene Stärke bedingte Unsicherheit des Nachweises.

Zur Bestimmung des Glykogens hat Haywood[1]) eine im Princip nicht neue, wohl aber rasche und genaue Methode ausgearbeitet, da die bisher gebräuchlichen nach seinen Versuchen nicht einwandfrei sind. 50 bis 60 g zermahlenes Pferdefleisch werden in einer Abdampfungsschaale mit 300 cc einer 1%igen Kalilauge auf dem Wasserbade 6 Stunden erhitzt, unter Ergänzung des verdampfenden Wassers. Darnach wird auf 150 cc eingedampft, mit Salzsäure schwach angesäuert und abwechselnd Salzsäure und Kaliumquecksilberjodid, dargestellt durch Sättigen einer 10%igen Kaliumjodidlösung mit frisch gefälltem Quecksilberjodid bei Siedetemperatur, zugesetzt, bis sämmtliche Proteïde gefällt sind. Nach-

1) Chem. Ztg. 1900, Rep. 76.

dem man sich von der Beendigung der Fällung überzeugt hat, bringt man die ganze Masse in einen 500 cc-Kolben füllt zur Marke auf, schüttelt durch und filtrirt einen aliquoten Theil, etwa 250 cc, durch ein Faltenfilter. Unter Zugabe von Phenolphthaleïn wird die Lösung mit conc. Kalilauge neutralisirt. Ein etwa entstehender Niederschlag wird abfiltrirt und unter Berücksichtigung der zugesetzten Kalilauge 3/4 des ursprünglichen Volumens weiter verarbeitet. Es werden 3 bis 4 Tropfen conc. Salzsäure und das doppelte Volumen 95%iger Alkohol zugegeben und nach 2 bis 3 Stunden von dem ausgefallenen Glykogen abfiltrirt, mit 60%igem dann mit 95%igem Alkohol und zuletzt mit Aether nachgewaschen, das Filter bei 80°, zuletzt bei 115° C. getrocknet und gewogen. Dann wird das Filter mit kochendem Wasser ausgezogen, bei 115° getrocknet und gewogen. Die Differenz ergiebt das Glykogen.

Trennung der Proteïnsubstanzen von den Fleischbasen mittelst Brom; von H. W. Wiley[1]). 1 g getrocknete, feingepulverte Substanz (Fleischwaaren etc.) wird mit 50 bis 100 cc Aether entfettet. Der Rückstand wird mit kaltem, dann mit heissem Wasser ausgezogen (zusammen mit etwa 300—400 cc). Der unlösliche Rückstand wird auf dem Filter gesammelt und darin der Stickstoff bestimmt; er entspricht den unlöslichen Proteïnstoffen. Das Filtrat wird in einem Kjeldahl-Kolben mit einigen Tropfen starker Salzsäure und soviel Brom versetzt, dass noch etwa 1/2 cc Brom ungelöst bleibt, und die Flüssigkeit mit Brom gesättigt ist. Man schüttelt kräftig durch und lässt über Nacht stehen. Der am Boden sitzende Niederschlag, der aus Bromeiweiss besteht, wird dekantirt und ausgewaschen, Filter sammt Niederschlag in den Zersetzungskolben zurückgegeben und der Stickstoff bestimmt: er entspricht den gelösten Eiweissstoffen. Ausserdem bestimmt man den Gesammtstickstoff der Substanz. Die Differenz zwischen diesem und der Summe der beiden ersten Bestimmungen ergiebt den Stickstoff der Fleischbasen, aus welchem man die Menge der lezteren durch Multiplication mit 3,12 erfährt. Durch Ausfällen mit Brom wurden in Liebigs Fleischextract 1,41% in Seasoned Bovril 1,94% und in Bovril for invalids 2,64% Eiweissstickstoff, entsprechend 8,92% bezw. 12,28% bezw. 16,71% Eiweiss gefunden. Die Bovrilpräparate waren nicht filtrirt, die Zahlen schliessen daher auch die in diesen Präparaten enthaltene unveränderte Fleischfaser ein. Da durch Brom auch Peptone gefällt werden, kann man in verdünnten Flüssigkeiten nach dem Ausfällen der Albumosen mit Zinksulfat im Filtrate die Peptone mit Brom niederschlagen und bestimmen. In Liebigs Fleischextract konnten nach diesem Verfahren keine merkbaren Mengen Pepton nachgewiesen werden.

Der Nachweis *künstlicher Färbung von Wurst* gelingt nach Schlegel[2]) häufig auf folgende Weise. Die Wurstmasse wird im

1) Chem. News. 1899, 88; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1900, 480. 2) Chem. Ztg. 1899, S. 631.

Soxhlet mit Aether entfettet, wobei zugleich der infolge der Einwirkung von Salpeter- oder Borsäure veränderte Muskelfarbstoff in Lösung geht, wodurch die Aetherfettlösung zumeist stark roth gefärbt erscheint. Von der entfetteten Muskelfaser lässt sich der zugesetzte Farbstoff durch schwaches Erwärmen mit einer verdünnten wässerigen Ammoniaklösung leicht entfernen. Säuert man diese Lösung vorsichtig mit Essigsäure an, so wird der gelöste Farbstoff zuweilen mit den sich ausscheidenden organischen Substanzen niedergeschlagen, in den meisten Fällen gelingt die Abscheidung auch durch Zusatz einer Aluminiumsulfatlösung. Zum Färben scheinen jetzt nicht mehr Karmin und Eosine, sondern nur noch Azofarbstoffe verwendet zu werden.

Im Reichsgesundheitsamt ist eine Denkschrift über *das Färben der Wurst, sowie des Hack- und Schabefleisches* ausgearbeitet worden, deren Ausführungen sich in folgenden Sätzen zusammengefasst finden: 1. Bei Verwendung geeigneten farbstoffreichen Fleisches und unter Beobachtung der handwerksgerechten Sorgfalt und Reinlichkeit lässt sich eine gleichmässig roth gefärbte Dauerwurst ohne Benutzung künstlicher Färbemittel herstellen; 2. der Zusatz von Farbstoff ermöglicht es, einer aus minder geeignetem Material oder mit nicht genügender Sorgfalt hergestellten Wurst den Anschein einer besseren Beschaffenheit zu verleihen, mithin die Käufer über die wahre Beschaffenheit der Wurst zu täuschen; 3. im Einklang mit den von dem Reichsgericht aufgestellten Rechtsgrundsätzen nimmt die Mehrzahl der bisher mit der Frage befassten Gerichte an, dass die in manchen Gegenden eingeführte Färbung von Wurst vom Standpunkte des Nahrungsmittelgesetzes als ein berechtigter Geschäftsgebrauch nicht anzuerkennen ist; 4. bei Verwendung giftiger Farbstoffe vermag der Genuss damit gefärbter Wurst die menschliche Gesundheit zu schädigen; 5. aus frischgeschlachtetem Fleisch lässt sich ohne Anwendung von chemischen Conservirungsmitteln unter Beobachtung handwerksgerechter Sauberkeit Hackfleisch herstellen, das bei Aufbewahrung in niedriger Temperatur seine natürliche Farbe länger als 12 Stunden behält; 6. der Zusatz von schwefligsauren Salzen und solche Salze enthaltenden Conservirungsmitteln ist geeignet, die natürliche Färbung des Fleisches — aber nicht das Fleisch selbst — zu verbessern und länger haltbar zu machen; dem Hackfleisch kann mithin hierdurch der Anschein besserer Beschaffenheit verliehen werden; 7. der regelmässige Genuss von Hackfleisch, welches mit schwefligsauren Salzen versetzt ist, vermag die menschliche Gesundheit, namentlich von kranken und schwächlichen Personen zu schädigen.

Fleischsaft von Martin Plachte zu Berlin, ein Mittel *zur Verhütung des Grauwerdens der Würste,* ist eine 2,5 %ige Lösung von Ponceauroth.

Weitere Untersuchungen über das Vorkommen von Tuberkelbacillen im Hackfleisch; von Schumburg[1]). Schon früher be-

1) Dtsch. med. Wchnschr. 1900, S. 713.

richtete Verfasser über die Untersuchung von 12 Proben Hackfleisch aus dem Norden Berlins, in welchen sich Tuberkelbacillen nicht nachweisen liessen. S. hat diese Untersuchungen in Hannover fortgesetzt, indem er den aus den Fleischproben unter den peinlichsten aseptischen Versuchsmassregeln ausgepressten Fleischsaft centrifugirt und den ziemlich festen grauweissen Bodensatz der Centrifugengläschen mit wenigen Tropfen der darüber stehenden Fleischflüssigkeit zur Injection benutzte. Er hoffte, dass vielleicht nur spärlich im oder am Fleisch haftende Tuberkelbacillen auf diese Weise sicherer zur pathogenen Wirkung gelangen würden, andererseits musste aber auch darauf gerechnet werden, dass auch andere Fleischbacterien, besonders Fäulniss erregende, sich nun reichlicher im Injectionsmaterial finden würden. Letzteres war leider mehr als erwünscht der Fall, denn von 29 Meerschweinchen, die mit dem Presssaft von 29 verschiedenen, aus Hannover und Linden bezogenen Hackfleischproben geimpft wurden, gingen 13 sehr bald nach der Injection an Bauchfellentzündung ein. In mehreren Fällen war eine sehr virulente Proteusart die Ursache derselben. Die übrigen Thiere blieben gesund und wurden 6 bis 7 Wochen nach der Impfung getötet. Bei keinem derselben konnte die Obduction irgend welche tuberkulösen Erscheinungen feststellen. Es bestätigt somit auch diese Versuchsreihe das Ergebniss der früheren Arbeit des Verfassers, dass selbst in dem der Verunreinigung durch tuberkulöse Massen aus anderen Organen so sehr leicht ausgesetzten Hackfleisch Tuberkelbacillen bisher nicht gefunden wurden.

Das Phosphoresciren des Fleisches tritt nach Goltz[1]) zuerst etwa 3—4 Tage nach dem Schlachten auf, nimmt etwa 3 Tage lang an Intensität zu, um beim Eintreten der Fäulniss wieder zu verschwinden. Er erklärt leuchtendes Fleisch für ein nur an der Oberfläche verdorbenes Nahrungsmittel, welches nach Entfernung der aufgelagerten schleimigen Bacteriencultur wieder in den normalen Zustand versetzt werden kann. Wegen der Häufigkeit des Leuchtens bei Seefischen und wegen der leichten Uebertragbarkeit dieser Phosphorescenz auf Fleisch räth Verf. davon ab, Seefische in Fleischvorrathsräumen aufzubewahren oder zu verarbeiten. Durch Behandeln mit Essig-, Citronen- oder Salicylsäure, sowie durch Formaldehyd können Fleischwaaren vor der Infection durch Leuchtbacterien geschützt werden. In der kalten Luft von Kühlhäusern verschwand die Erscheinung der Phosphorescenz schon nach wenigen Stunden.

Fütterungsversuche mit amerikantschem, trichinösem Schweinefleisch; von J. Böhm[2]). Von einem amerikanischem, gepökelten nnd geräucherten Fleischstück, welches gut entwickelte, aber nicht verkalkte Trichinen aufwies, wurden Theile an eine Wanderratte verfüttert. Drei Tage darauf verendete das Thier

1) Ztschr. f. Fleisch- u. Milchhygiene IX S. 208. d. Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkunde 1900, I Abt. XXVII S. 75.

2) Ztschr. f. Fleisch- u. Milchhyg. 1900, H. 8; durch Centralbl. f. Bakt. u. Parask. 1900, I Abt. XXVIII, S. 86.

apoplektisch. Die Section ergab eine akute Magen- und Darmentzündung, die nach Meinung des Verf. jedenfalls durch den aus dem Fleische nicht genügend entfernten Salpeter hervorgerufen waren. Am Zwerchfell, den Zwischenrippenmuskeln etc. fanden sich keine wandernden oder zusammengerollten Muskeltrichinen. In der Darmwand und den Blutgefässen des Darmes waren keine jungen Trichinen vorhanden, ein Beweis, dass eine frühere Infection nicht stattgefunden haben konnte. Der vom Dünndarme abgestreifte Schleim zeigte viele Exemplare von Darmtrichinen, der Dickdarm war frei davon. Die 2—2.8 mm langen Weibchen liessen bei stärkerer Vergrösserung die ausgebildete Scheidenspalte und das Genitalrohr erkennen, welches aber noch keine Embryonen enthielt. Alle gefundenen Trichinen zeigten deutliche Lebenserscheinungen. Verf. nimmt demnach bestimmt an, dass trotz des starken Salzgehaltes und der Räucherung das Fleisch im stande gewesen ist, eine Infection hervorzurufen.

Nährpräparate.

Ueber einige neue Nährpräparate. Einem Vortrage über die chemischen Nährmittel der Neuzeit von A. Eichengrün[1]) seien nachstehende Angaben über einige neue Präparate entnommen: Die Hefeextracte, den alten Fleischextracten ähnliche Präparate, sind wegen ihres Reichthums an Stickstoffsubstanzen und phosphorsauren Salzen zur menschlichen Ernährung besonders gut geeignet. Früher war die Hefe ein nur als Viehfutter und zu Düngezwecken verwandtes Abfallproduct der Brauereien, das bei dem bedeutenden Consum heutzutage in ungeheuren Mengen gewonnen wird. Nach patentirtem Verfahren wird theils der Eiweissgehalt der Hefe, theils das Extract derselben gewonnen, die Hefe wird künstlich verdaut, und sind dadurch wohlschmeckende, albumosenreiche Präparate erhalten worden; zu nennen sind besonders: Ein belgisches Präparat *Bios,* dessen trockene Form *Eurostose* genannt wird, und *Carnos*, ein englisches Präparat. Das *Soson*, ein Fleischeiweisspräparat, wird durch Extraction des Fleischmehles mit Alkohol unter Druck nach einem Verfahren von Eichelbaum hergestellt. *Roborat,* welches unter dem Titel „gehaltreichstes Nähreiweiss" angepriessen wird, führt diesen Titel keineswegs mit Recht, da es beträchtliche Mengen theilweise dextrinirter Kohlenhydrate enthält und unter dem Mikroskop Fruchthaare erkennen lässt. Es ist muthmaasslich ein auf unbekannte Weise chemisch behandeltes Pflanzenmehl. Es zeichnet sich durch fast völlige Unlöslichkeit in Wasser aus — trotz gegentheiliger Behauptung des Fabrikanten! *Globon,* von Kornfeld, nach seinen Mittheilungen „dargestellt durch Spaltung der Nucleoalbumine, d. h. derjenigen phosphorhaltigen Eiweisskörper, welche in ihrem Atomcomplex keine Alloxurbasen oder, wie man sie früher nannte, Xanthinbasen (Xanthin, Guanin, Adenin, Hypoxanthin) enthalten, also auch keine sogenannten Nucleïnsäuren par excellence geben, durch Behandlung mit Alkalien." Diese Angaben bedeuten nach dem Verfasser nichts anderes, als „Caseïn wird mit Natron behandelt". Das Globon Kornfeld ist demnach nahe verwandt mit Nutrose. Die

1) Ztschr. f. angew. Chem. 1900, 261—269.

Ansicht, dass das Globon identisch sei mit dem künstlichen Eiweiss Lilienfeld's, ist ein Irrthum. Das „künstliche Eiweiss" wird erhalten durch Condensation von Glycocoll und Asparagin oder Amidobenzoësäure mit Phosphorsäure und deren Chloriden. Dass dieses künstliche Eiweiss im wahren Sinne kein Eiweiss ist, geht daraus hervor, dass es die Biuretreaction nicht giebt und sich in seine Componenten wieder spalten lässt. *Salvatose,* ein französisches Präparat, besteht anscheinend nur aus Fleischpulver. In die Klasse der Kindermehle, Gemische aus Eiweiss, Fetten und dextrinirtem Mehl, gehören *Hygiama* und *Enterorose;* beide Präparate enthalten hauptsächlich pflanzliches Eiweiss. — Wie weit die Sucht geht, alle Nährstoffe enthaltende Producte jetzt zu medicinischem Gebrauche zu empfehlen, beweist das *Isyn,* „das Nährmittel des 20. Jahrhunderts", dessen Hauptwerth nach eigener Angabe der Fabrikanten, der Deutschen Patent-Producten Gesellschaft, in einem regelmässigen Gebrauche liegt und nichts anderes ist, als ein Gemisch von Zucker und Cacao.

Ueber einige neuere Caseïn-Nährpräparate; von Aufrecht[1]).

Ueber den Keimgehalt der Eiweiss-, im Besonderen der Milcheiweisspräparate; von C. Virchow[2]).

Farbenanalytische Untersuchungen von Nährpräparaten; von Siegfried Weissbein[3]). Verf. untersuchte verschiedene Nährpräparate nach dem von Posner[4]) angegebenen Verfahren mittelst des Ehrlich-Biondi'schen Dreifarbengemisches (bestehend aus Orange G., Säurefuchsin und Methylgrün mit Zusatz von Alkohol und Glycerin). Die Ausführung der Färbung geschieht in der Weise, dass man in Wasser unlösliche Präparate mit einer verdünnten Lösung des Farbengemisches schüttelt, die überschüssigen Farbstoffe auswäscht und mikroskopisch prüft. Bei der Prüfung von natürlichen Mehlen mit dieser Farbenmischung bleiben die Stärkekörner farblos; im Uebrigen ist die Färbung je nach der Abstammung und dem Feinheitsgrade des Mehles verschieden. Meist bieten sich vorherschend grüne Bilder dar; Roggenmehl wird fast rein grün, Weizenmehl enthält auch rothe Theilchen, Hafermehl ist viel bunter. Je mehr Kleie ein Mehl enthält, desto grüner ist das Bild; die grüne Farbe haftet an dem Zelleninhalte der Schaalen- und sogen. Kleberzellen. Echter Weizenkleber reagirt roth. Aehnlich wie die natürlichen Mehle verhalten sich die Mehlpräparate, die Stärke der Rothfärbung entspricht ihrem Eiweissgehalte. Dadurch, dass freiliegende und in Zellen eingeschlossene, schwer oder nicht resorbirbare Proteïnstoffe eine verschiedene Färbung annehmen, lassen sich dieselben von einander unterscheiden, was chemisch nicht oder nur schwer möglich ist. Reine Eiweisspräparate eignen sich für diese Untersuchungen weniger gut, die löslichen müssen zu diesem Zwecke erst in unlösliche übergeführt

1) Pharm. Ztg. 1900, 161. 2) ebenda, S. 596.
3) Dissertation Berlin 1899, Chem. Centralbl. 1899, I 1114.
4) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1899, 577.

werden, die verschiedenen Fällungsmittel sind dabei von Einfluss auf den Ausfall der Farbenreaction. Die von Weissbein ausgeführten Untersuchungen nach diesem Verfahren ergaben folgende Resultate:

Peptonum siccum zeigte eine burgunderrothe Färbung, unter dem Mikroskop erkennt man Schollen von ziegelrother Farbe, die für Peptone charakteristisch ist. *Eukasin* (Salkowski) wurde grün gefärbt, unter dem Mikroskop zeigte sich eine grasgrüne Färbung, die für Kaseïn kennzeichnend ist. Eukasin enthält nichts anderes als Salze des Kaseïns. *Nutrose* (Rölmann) bestehend aus Kaseïn-Natrium nahm entsprechend der theoretischen Erwartung ein stahlblaues Aussehen an. *Hämalbumin* (Dahmen) wurde braunschwarz gefärbt; unter dem Mikroskop sah man orangefarbene Theile (Hämoglobin) und rothgefärbte Schollen (Albuminate). Stärke und Fett nahmen die Färbung nicht an. Stärke lässt sich durch Jod, Fett durch Osmiumsäure (Schwarzfärbung) nachweisen. *Mondamin* blieb weiss mit etwas röthlichem Schimmer; unter dem Mikroskope sah man neben ungefärbter Stärke einige grüngefärbte amorphe Massen, entsprechend dem geringen Eiweissgehalt des Präparates *Hafermehl* von Molitor & Co enthält 68,5—72,7 % Kohlenhydrate 11,2—11,7 % Proteïnstoffe, 1.07—2,7 % Cellulose, 4,5—5,6 % Fett, 1,5—1,6 % Asche; nach der Färbung wurden neben unveränderten Stärkekörnern grüngefärbte Schaalenbestandtheile und amorphe Eiweissmassen beobachtet. *Timpe's Bisquitleguminose* erschien nach der Färbung als ein hellgrünes Pulver mit dunkelgrünen Partien; unter dem Mikroskop erkannte man farblose Stärkekörner, grasgrüne Schaalenbestandtheile und blaugrüne Nukleoalbumine. *Hartensteins Leguminosenmehl I* wurde rosenroth mit bläulichgrünen Partien, mikroskopisch erwiesen sich letztere theils als amorph, theils als Schaalenbestandtheile. Die blau gefärbten Antheile sind als Nucleoalbumine aufzufassen. *Knorrs diastasirtes Gerstenmehl*, welches 10,9 % Wasser 7,9 % Eiweiss 1,4 % Fett, 77,5 % Kohlenhydrate und 1,4 % Asche enthält, wird durch das Farbengemisch rosenroth mit blauen Partien. Unter dem Mikroskop sieht man zahlreiche ungefärbte Stärkekörner und vereinzelte grüngefärbte Schaalenfragmente. Mit Jod werden die Stärkekörner blau, theils violett (dextrinirte Stärke), *Sano*, fermentirtes Gerstenmehl, welches 12,6 % Wasser, 1,46 % Asche, 1,58 % Fett, 13,45 % Eiweissstoffe, 0,82 % Cellulose, 3,77 % Dextrin, 0,99 % Maltose, 63,88 % Stärke und 1,45 % sonstige stickstofffreie Substanzen enthält, wird durch das Farbengemisch hellgrün, mikroskopisch sieht man zahlreiche, vereinzelt aufgeschlossene Stärkekörner, röthlich gefärbte Schollen von Klebereiweiss, grüngefärbte Eiweisstheile der Randzone und heller grüngefärbte Cellulosetheile. *Nestle's Kindermehl* wird hellgrau gefärbt; unter dem Mikroskope zeigen sich farblose Schollen von aufgeschlossener Stärke (durch Jod nachgewiesen) und grün gefärbte amorphe Kaseïntheile. *Kufeke's Kindermehl* wird grün gefärbt; mikroskopisch erscheinen nur wenig gequollene, grösstentheils aufgeschlossene Stärketheile und grüngefärbtes Kaseïn. *Opels Nährzwieback* aus Weizenmehl, condensirter Milch, Nährsalzen und Malzhefe hergestellt, wird grün gefärbt, mikroskopisch theils unveränderte, grösstentheils gequollene Stärke, grün gefärbtes Kaseïn, aber keine Cellulose. *Theinhardt's Kindernahrung* soll aus Kuhmilch und Eiweissstoffen, die durch ein pflanzliches Enzym löslich gemacht worden sind und diastasirtem Weizenmehl bestehen. Sie wurde mit der Farblösung grasgrün, mikroskopisch grüne Bestandtheile zelliger Natur (Oberhautzellen), grüne und hellrothe Massen (Kaseïn Albumin), ungefärbte Weizenstärke. Das Präparat enthält unverdauliche Cellulose und die schwer verdaulichen Eiweissstoffe der äusseren Schichten des Weizenkorns. *Hygiama* von Theinhardt, aus condensirter Milch, besonders präparirten Cerealien und theilweise entfettetem Cacao hergestellt, enthält 4,13 % Wasser, 22,82 % Stickstoffsubstanz einschliesslich Theobromin, 6,65 % Fett, 52,80 % lösliche Kohlehydrate, 10,50 % unlösliche Kohlehydrate, 0,64 % Cellulose, 2,46 % Asche. Das Präparat wird braun gefärbt mit dunkelgrünen Partien; mikroskopisch hellbraune Cacaoschaalen,

grün gefärbte Bestandtheile der Oberhautzellen, vereinzelte grüne amorphe Massen (Kaseïn), vereinzelte dunkelrothe Schollen (Albuminate), ungefärbte Stärkekörner von Weizen und Cacao. *Enteroross* besteht hauptsächlich aus Weizen und Hafermehl, die durch Malzextract und Hitze aufgeschlossen und dann mit Fleischlösung gebacken werden. Das Präparat enthält 6,7 % Wasser 17,9 % Eiweiss, 11 % Fett, 59 % Kohlehydrate, 0,9 % Cellulose, 3,8 % Asche; der hohe Fettgehalt rührt von Naturbutter her. Mit der Farblösung ergab sich ein blaugrünes mit röthlichen und grünlichen Partien durchzogenes Pulver; mikroskopisch zeigten sich unveränderte ungefärbte Stärkekörner des Weizens und Hafers, grün gefärbte Schaalenbestandtheile und grün gefärbte Nukleoalbuminmassen.

Die Farbenanalyse ist im Stande, über den Nährwert der Nährpräparate zu orientiren und liefert wichtige Fingerzeige für ihre Verdaulichkeit. Insbesondere kann man erkennen, ob es sich um Klebereiweiss oder um schwer verdaulichrs Eiweiss der Randzone, um unveränderte oder aufgeschlossene und dextrinirte Stärke handelt.

Der gegenwärtige Stand der Fleischextractfrage wurde auf der Naturforscherversammlung zu Aachen in der Abtheilung Hygiene und Bacteriologie behandelt. Fürst führte, gestützt auf die Untersuchungen von Jung, König und Bömer, den Nachweis, dass der von Bremer auf dem vorjährigen Naturforschertage behauptete Gehalt des Liebig'schen Fleischextractes an wasserlöslichem Eiweiss, welcher diesem Präparate einen Nährwerth beilegen könnte, auf Irrthum beruht. Der vermeintliche Gehalt an Albumosen kann gleich Null gesetzt werden. Vielmehr ist derselbe Leim und Leimsubstanzen zuzuschreiben, welche bei der Fabrikation aus kleinen Sehnen und interfibrillären Bindegeweben herrühren und zu etwa 6—10 % im Fleischextract vorhanden sind, welches also infolge seines Gehaltes an Salzen und Extractivstoffen lediglich als anregendes Genussmittel anzusehen ist. In der Discussion bemerkte Griesbach, dass das Fleischextract durch seinen Nährsalzgehalt, der bekanntlich den Blutdruck sehr in die Höhe setzt, direct Nahrungsmittel wird, wenn auch keine Nahrungszufuhr durch Eiweissstoffe vorliege. Der Vortragende entgegnete hierauf, dass dem Fleischextract aus diesem Grunde kein directer Nährwerth zuzusprechen sei, sondern nur ein indirecter, insofern, als es den Appetit anregt[1]).

Plasmon. Plasmon ist Kaseïnnatrium, hergestellt aus dem in Gegenwart von Essigsäure durch Coagulation bei 70° abgeschiedenen Kaseïn der Magermilch. Der abgepresste, etwa 50 % Trockensubstanz enthaltene Quark wird in Knet- und Mischmaschinen zerkleinert und mit einer seinem Säuregrad entsprechenden Menge Natriumbicarbonat etwa 1½ Stunden geknetet, wodurch eine schneeige lockere Masse entsteht. Diese wird bei einer Temperatur von 30—40° C. durch einen trockenen Luftstrom von 40—50° C. auf Excelsiormühlen getrocknet und geht dann zur Herstellung feinen Griesmehles über Walzenstühle. H. Poda und W. Prausnitz[2]) fanden bei der Untersuchung zweier zu verschiedener Zeit hergestellten Präparate folgende Zahlen:

1) Chem. Ztg. 1900, 831.
2) Ztschr. f. Biol. 39, S. 279; d. Ztschr. f. angew. Chem. 1900, S. 816

Wasser	11,17 %	12,65 %	
Stickstoff	12,93 „	12,54 „	In der Trocken-substanz.
Asche	7,62 „	8,14 „	
Aetherextract	0,15 „	0,45 „	
Milchzucker	2,25 „	2,48 „	

Der Eiweissgehalt der Trockensubstanz ergab sich durch Fällung mit Almén'scher Lösung zu 77,52 %. Ausser Eiweiss, Milchzucker, Fett und Asche enthält das Plasmon also noch grössere Mengen unbekannter Extractivstoffe. Die Ausnutzung des Präparates ist nach den Versuchen der Verfasser eine ganz vorzügliche; es werden bei Aufnahme von Plasmon nur geringe Mengen Koth ausgeschieden.

Roborat ist ein Eiweissnährmittel der Nährmittelwerke H. Niemöller in Gütersloh, Westfalen. Dasselbe wird aus dem Getreidekorn gewonnen und ist ein weissliches Pulver, frei von Geruch und fast geschmacklos. Der etwas brotartige Beigeschmack des Präparates ist nicht unangenehm und kann durch Darreichung in milchreichen oder schleimigen Flüssigkeiten oder in mehlhaltigem Gebäck, sowie in Chocolade fast ganz verdeckt werden. Der Eiweissgehalt des Roborats beträgt nach E. Laves[1]), aus dem gefundenen Stickstoff berechnet, ca. 95 % der Trockensnbstanz; ätherlösliche Substanzen sind ca. 2 %, Aschenbestandtheile 1,6 %, Stärke und Dextrin ca. 1 % vorhanden. Die Asche besteht aus Phosphorsäure, Schwefelsäure, Kalium, Natrium, Calcium, daneben wenig Chlor, Kohlensäure, Magnesium, Eisen, Mangan. Schüttelt man Roborat mit Wasser zusammen, so bildet sich Schaum, wie bei Eiereiweiss; das Pulver quillt in dem Wasser sofort auf, eine homogene Flüssigkeit ohne erheblichen Bodensatz bildend, derart, dass man es im täglichen Leben als Lösung bezeichnen würde. Diese hygroskopische Eigenschaft des Roborats bedingt, dass es sehr sorgsam mit Flüssigkeiten verrieben werden muss. Am besten rührt man es in die vier- bis sechsfache Menge Flüssigkeit ein, bei ca. 30° C. und verdünnt sodann.

Fersan, ein neues eisen- und phosphorhaltiges Nähr- und Kräftigungsmittel, stellte Jolles[2]) aus den Erythrocyten des frischen Rinderblutes durch Spaltung in eine phosphorfreie, lösliche Substanz und in einen eisen- und phosphorhaltigen Eiweisskörper her. Die Erythrocyten sind in chemischer Hinsicht eine eisenhaltige Paranucleoproteïdverbindung. Das Fersan ist löslich im Wasser, coagulirt nicht beim Kochen, wird im Darm, nachdem es den Magen unverändert passirt, resorbirt. Eisen und Phosphor ist in demselben in organischer Form vorhanden. Die chemische Zusammensetzung ist folgende: Wassergehalt 11,91 %, Asche 4,59 %, Phosphorsäure (P_2O_5) 0,1203 %, Eisen (Fe_2O_3) 0,3724 %, Chlornatrium 3,83 %, Gesammtstickstoff 13,315 %, Amidstickstoff 0,2118 %, Eiweissstickstoff 13,1022 %, Eiweiss 81,89 %. Die Verwendungsweise des Fersans ist folgende: Mit geringen Mengen kalter Flüssig-

1) Münchener Med. Wschr. 1900, No. 39.
2) Pharm. Post. 1900, 289.

keit verrührt, kann es der Milch, der Chokolade, dem Cacao oder Thee unter Umrühren zugesetzt und so genossen werden.

Liebe's Neutralnahrung. Da die Herstellung der von A. Keller angegebenen Malzsuppe für die Ernährung magendarmkranker Säuglinge umständlich ist, und eine gleichmässige vollkommene Verzuckerung bei der Zubereitung in der Küche kaum zu erzielen ist, so hat die Firma J. Paul Liebe zu Dresden die fabrikmässige Herstellung derselben aufgenommen. Das unter dem Namen „Liebe's Neutralnahrung" in den Handel gebrachte Präparat bildet ein haltbares trockenes Extract, das durch Zusatz von Wasser und Milch in entsprechenden Mengen trinkfertig gemacht wird. Auf 4 gehäufte Esslöffel des trockenen Extractes (etwa 60 g) sind 160 cc Milch und 330 cc Wasser zu verwenden.

Darstellung von Fleischextracten. Die Darstellung von Fleischextracten, bei welcher es möglich ist, Eiweiss in Mengen von 5 % aufwärts diesem einzuverleiben, besteht darin, dass man das Eiweiss zunächst in Wasser kocht, bis es gallerartig geworden ist. Danach kocht man das Fleischextract und setzt diesem in Wasser gelöste Gelatine zu, sodann das gallertartige Eiweiss und rührt das Gemisch, bis es eine rahmartige Consistenz erreicht. Schliesslich mässigt man die Wärme und lässt das Präparat abkühlen. Amer. Pat. 658887. Sam. Bergheim, London[1]).

Darstellung eines dem Fleischextract ähnlichen Genussmittels aus Hefe mittelst Aspergillus. Gewöhnliche, gewaschene und abgepresste Brennerei- oder Brauereihefe wird durch Erhitzen getötet. Der mehr oder weniger dicke Brei oder auch das getrocknete, gemahlene und wieder angefeuchtete Pulver wird mit den Sporen einer Cultur von Aspergillus Oryzae oder Wentii oder eines verwandten Pilzes besät und gemischt, worauf man die Masse unter jeweiligem Umrühren mindestens 8—10 Tage einer Bruttemperatur von 32 bis 38° aussetzt. Die Einwirkung des Pilzes kann noch dadurch erhöht werden, dass man der Masse geeignete, die Daseinsbedingungen und das Wachsthum des Pilzes begünstigende Zusätze macht. Nach etwa 10 Tagen setzt man 10 % des Gewichtes der angewandten Hefe an Kochsalz zu, lässt nochmals 2 Tage stehen, behandelt dann die Masse mit heissem Wasser, filtrirt, presst in geeigneter Weise ab und dampft bis zur Sirupsconsistenz ein. Das Product ist dem üblichen Fleischextract sehr ähnlich. D. R.-P. 116127. Dr. G. Eichelbaum, Berlin[2]).

Gewinnung von Hefeneiweiss mittelst Aether. Gereinigte Hefe wird in einem Glasballon der Einwirkung von Aetherdämpfen ausgesetzt, wodurch der eiweissreiche Inhalt der Zellen ausgeschieden wird. Nach dem Abfiltriren von den Zellresten wird aus dem Filtrat nach Verdünnen mit Wasser das Eiweiss durch Erhitzen coagulirt und das Coagulum getrocknet, welches dann als Zusatz zu Speisen und dergl. Verwendung finden kann. D. R.-P. 113181. H. Buchner, München[3]).

Hefeverwerthung für Nahrungs- und Genusszwecke. Der bisher nicht nutzbar gemachte hohe Eiweissgehalt der in der Brauerei und Brennerei abfallenden Hefe soll durch diese Erfindung nutzbar gemacht werden. Die Hefe wird wiederholt gewaschen, entwässert und darauf langsam bei erhöhter Temperatur getrocknet. Hierdurch wird sie fast geruch- und geschmacklos und kann nun mit beliebigen aromatischen Stoffen imprägnirt werden. Beispielsweise wird sie nach schwachem Rösten mit einem geringen Procentsatz gebrannten Caffees oder gerösteter Cichorien versetzt, wodurch man ein Caffeesurrogat erhält. Auch kann die getrocknete Hefe als Streupulver Verwendung finden, sowie nach Zusatz von Menthol als Schupfpulver dienen. D. R. P. 108707. Hans Wegener, Mainleus[4]).

Sitogen ist ein unter der Bezeichnung Pflanzenfleischextract von der Sitogen-Extract-Co. zu Löbau i. S. in zwei Formen (dick und flüssig) aus Hefe

1) Chem. Ztg. 1900, S. 936. 2) ebenda 1098.
3) ebenda 762. 4) ebenda 178.

hergestelltes Präparat, welches dem Fleischextract nach Aussehen, Geruch und Geschmack sehr ähnlich ist und dieses bei der Herstellung von Suppen etc. ersetzen soll. Nach A. Jonscher kommt der Gehalt des Sitogens an Stickstoffkörpern dem des Fleischextractes sehr nahe[1])

Lösliche Eiweisspräparate aus Fleisch, Fleischmehl oder eiweissreichen Pflanzenstoffen. Die möglichst fein zerkleinerten Substanzen werden mit Ammoniaklösungen oder mit Lösungen von leicht dissociirenden Ammoniumverbindungen, wie z. B. Ammoniumcarbonat, welche Ammoniak im Ueberschuss enthalten, oder auch mit solchen Lösungen von Ammoniak und Ammoniumverbindungen, welche ausserdem eine zur Bindung des Eiweiss eben genügende Menge Alkali oder Alkalicarbonat enthalten, bei einem Druck von über 2 Atm. und bei höherer Temperatur (mindestens 120°) bis zur vollkommenen Lösung der Eiweisssubstanz behandelt. Die gewonnenen Eiweisslösungen werden direct oder nach Zusatz einer gerade genügenden, nicht überschüssigen Menge von festem Alkali eingedampft und getrocknet, und zwar unter der Coagulationstemperatur, d. h. unter 35° C., am besten im Vacuum, da sonst die Eiweisssubstanz wieder unlöslich wird. Man soll dadurch z. B. einen Cacao mit vollkommen löslicher Eiweisssubstanz erhalten, während bei den bisher im Handel befindlichen aufgeschlossenen Cacaosorten nahezu 50% der Eiweisssubstanz unlöslich sein sollen. D. R. P. 108053. Dr. H. Bremer, München[2]).

Darstellung eines aus Fleischsaft, Eiweiss und Zucker bestehenden Nährpräparates. D. R. P. 114907 von G. Kothe in Dresden-Striesen. Durch Kochen oder Pressen gewonnener, mit Rohrzucker versetzter Fleischsaft wird bis auf etwa 150° erwärmt. In die heisse Mischung wird zu steifem Schnee geschlagenes, mit Zucker versetztes Eiweiss schnell eingerührt. Bei diesem Einrühren steigt die Mischung wie eine in Gährung gerathene Masse schnell in die Höhe, und das Ganze erstarrt zu einer sehr porösen, trocknen Masse, welche leicht zu Pulver verrieben werden kann. Dies Pulver kann für sich allein benutzt oder mit Milchzucker, Malz, Cacao, Hafermehl u. dergl. zu Kraftnährmitteln verarbeitet werden.

Herstellung eines leicht verdaulichen Kaseïn-Präparates. Gefälltes Kasïen wird nach Zusatz von Milchzucker oder concentrirter Milchmolke der Einwirkung von Kefirfermenten unterworfen. Das Reactionsproduct wird nach völliger Neutralisation mittelst Alkali in bekannter Weise von Trockenmitteln, wie Zwiebackpulver oder dergl. aufgesaugt und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. D. R. P. 116387. L. Sell, Pasing[3]).

Nährextract aus Pflanzen. Um ein an Natron, Kalk und Eisen angereichertes Nährextract aus Pflanzen zu erhalten, werden die zerkleinerten Pflanzentheile mit einer Auflösung oder Aufschwemmung des Karbonats des Natriums, Calciums und Eisens versetzt und im Vakuum einige Zeit bei Temperaturen unter 60° digerirt. Darauf wird die Masse mit Wasser ausgelaugt, die Lösung abgepresst und die geklärte Lauge im Vacuum zur Extractdicke eingedampft. D. R. P. 110146. J. Perino, Zehlendorf[4]).

Darstellung eines hochprocentigen Eiweissstoffes aus Raps, bezw. Rapskuchen. D. R. P. No. 110792 für E. Fromm in Freiburg i. B. und T. V. Bredt in Köln a. Rh. Zerkleinerter Raps, bezw. Rapskuchen wird mit Wasser von niedrigerer Temperatur, als zur Coagulation des Eiweisses und zum Austritt des etwa noch vorhandenen Oeles erforderlich ist, angerührt. Das die Eiweissstoffe enthaltende Wasser wird von dem Rückstande abgezogen. worauf die Eiweissstoffe durch Erhitzen des Wassers ausgefällt werden.

Zur Gewinnung von Eiweissstoffen aus Rückständen der Oelfabrikation, sowie aus Samen und Früchten wurde R. Theodor in Königsberg i. P. ein Verfahren patentirt. Dasselbe besteht darin, dass man das betr. Material mittelst einer Lösung von Natriumbisulfit auslaugt und aus der erhaltenen Eiweisslösung das Eiweiss durch eine Säure ausfällt.

1) Pharm. Centralh. 1900, 682. 2) Chem. Ztg. 1900, S. 42.
3) ebenda 1070. 4) ebenda 319.

Conserven und Conservirungsmittel.

Die Verderber von Gemüseconserven; von R. Aderhold[1]. Die das Verderben der Gemüseconserven bewirkenden Organismen haben entweder im Sporenzustande das Sterilisiren überstanden, oder sind nachträglich in die Büchsen gelangt. Verf. untersuchte 10 Proben von verschiedenen verdorbenen Conserven. Die Conserven selbst waren wenig verändert, die Brühe war aber trübe und sauer. Der Säuregehalt der Brühe entsprach in je 10 cc: bei Spargel (Geruch säuerlich) 1,6—2,8—2,3 cc $^1/_{10}$ N-Alkali, bei Schnittbohnen (Geruch faulig-säuerlich) 4,5, bei Mohrrüben (Geruch rein, süsslich) 2,3, bei Erbsen 2,8—2,6—2,5—9,6—1,5 cc $^1/_{10}$ N-Alkali; die stark sauren Erbsen hatten einen schlechten Geruch nach Buttersäure. In den Conserven wurden verschiedene Arten von Mikroorganismen gefunden, sie waren aber sämmtlich abgestorben, Sporen waren nicht vorhanden. Verf. schliesst aus seinen Befunden, dass es weder für eine bestimmte Gemüseart specifische Gemüsezerstörer, noch specifische Gemüsezerstörer überhaupt giebt; in allen Fällen, mit Ausnahme der Mohrrüben, darf das Verderben auf einen einzigen Organismus zurückgeführt werden.

Ueber das Einsäuern der Gurken. Das Einsäuern von Früchten und Gemüsen geschieht bekanntlich dadurch, dass man dieselben in ganzem oder getheiltem Zustande mit oder ohne Zusatz von Wasser und mit oder ohne Beimischung von Kochsalz einer freiwilligen Säuerung überlässt. Rud. Aderhold[2]) beschäftigte sich mit dem genaueren Studium der Frucht- nud Gemüsesäuerungen. Nach seinen Mittheilungen werden die Gurken ungetheilt unter Beigabe von Dill, Meerettig, Weinranken etc in geeigneten Gefässen mit Wasser oder einer etwa 4 %igen Kochsalzlösung überdeckt. Die Flüssigkeit trübt sich, je nach der Temperatur mehr oder weniger rasch, die Säuerung bedeckt sich bald darauf zunächst mit Schaum und schliesslich mit einer weissen oder weissgrauen Kahmdecke. Während dieser Vorgänge wird die Flüssigkeit sauer, und zwar schwankt der Maximalsäuregehalt im Allgemeinen zwischen 0,5 und 0,8 %, auf Milchsäure berechnet. (Aussergewöhnliche Grenzen 0,387 und 0,99 % Säure). Die Säurebildung geschieht ebenso rasch bei Luftzutritt, wie bei Luftabschluss. Ist das Säuremaximum erreicht, so geht die Säuremenge allmählich zurück und zwar viel rascher bei Luftzutritt, als bei Luftabschluss. Dauergurken pflegt man daher in spundvollen, zugeschlagenen Fässern säuern zu lassen. Neben Spuren von Essigsäure und Bernsteinsäure ist die gebildete Säure der Hauptsache nach optisch inaktive Milchsäure. Das Material für die Säurebildung liefert der Traubenzucker der Gurken, der gleichfalls vorhandene Rohrzucker scheint für die Säuerung selbst von geringerer Bedeutung zu sein. Auch die Zellwandbestandtheile erleiden während der Gährungen

---

1) Centralbl. f. Bacter. II Abth. 1899, 17.
2) ebenda, 511.

Veränderungen, die wahrscheinlich auf eine Lösung der Pektinsubstanzen, namentlich wegen des Säurerückganges, hinauslaufen, welche schliesslich die Gurken matschig macht. Auch ein Rückgang des Holzfasergehaltes deutet auf eine Veränderung der Zellwand während der Säuerung hin. Ebenso nimmt während derselben der N-Gehalt etwas, der Aschegehalt sehr wenig ab, der Fettgehalt dagegen scheinbar etwas zu. Als Milchsäurerreger wurde in allen Säuerungen ein von Lehmann u. Neumann „Bacterium Güntheri" genannter Organismus gefunden, neben welchem auch Bacterium coli Esch. auftrat. Beide Milchsäurebacterien wurden in mehreren, durch die Säuerungsenergie unterschiedenen Varietäten angetroffen. Ersterer erzeugt mehr Säure (0,846 bis 1,287 %), ist daher, weil erst Säuerungen mit mehr als 0,5 % Säure als haltbar und gut bezeichnet werden können, als Milchsäureproducent für die Gurken von besonderem Werth, und zwar erzeugt er Milchsäure ohne jede Gasbildung. Bacterium coli Esch., producirt 0,241 bis 0,576 % Säure, verursacht die Schaumbildung, ist bei dem Zustandekommen des glasig durchscheinenden Aussehens und des Geruches der sauren Gurken betheiligt, erweicht aber auch die Früchte und scheint bei der Säurezerstörung eine grosse Rolle zu spielen. Neben den Milchsäureerregern wurden noch eine Anzahl anderer Bacterien gefunden, welche nur in den allerersten Stadien der Säuerung etwas zahlreicher vorhanden sind, die Gährung überdauern und beim Verderben der Conserven wieder eine Rolle spielen können, nachdem die Säure ganz oder theilweise zerstört ist. Sie verursachen üble Gerüche, Erweichen der Frucht, und müssen daher möglichst bald in einer Säuerung unterdrückt werden. Die Hyphenpilze traten, ausser dem Verticillium, ausschliesslich in den Kahmdecken auf. Sprosspilze fehlten in manchen Säuerungen, in anderen waren dieselben reichlich vorhanden. Für die Praxis empfiehlt sich daher 1. ein Kochsalzzusatz von 4 % zu dem Einlegewasser: 2. ein geringer Zusatz von saurer Milch als Träger von Bacterium Güntheri; 3. ein Zusatz von 0,5 bis 1 g Traubenzucker auf 1 L Einlegewasser zur Einleitung einer raschen Säureproduction und zur Erhöhung des Säuregehaltes der Einsäuerung; 4. Säuerung unter Luftabschluss.

Ueber das Einsäuern der Bohnen. Nach Rud. Aderhold[1]) kann man die hierzu in der Praxis üblichen Verfahren wie folgt zusammenfassen. Die abgezogenen und geschnittenen Bohnen werden entweder 1. roh mit Salz vermengt in Töpfe eingeschichtet bez. eingedrückt und dann sich selbst überlassen; oder 2. zuerst in heissem Wasser durch kurzes Kochen abgebrüht, dann aus dem Wasser herausgenommen, abtropfen gelassen und nach dem Abkühlen wie bei 1. behandelt. 3. Nach diesem Verfahren, welches dem Einlegen der Gurken gleicht, werden die geschnittenen Bohnen roh oder nach vorherigem Abbrühen in Töpfe gebracht und mit einem etwa 25 %iger Salzpökel übergossen. Für die Verfahren

1) Centralbl. f. Bact. etc. II 1899, S. 514.

1 und 2, welche ein Einsalzen ohne Wasser darstellen, werden 6,5 bis 12,5 % Kochsalz, auf das Gewicht der geschnittenen Bohnen berechnet, empfohlen. Diese hohen Kochsalzmengen, werden nach einigen Einsäuerungsvorschriften dadurch reducirt, dass die mit Salz vermengten Bohnen eine Nacht stehen gelassen, dann abgedrückt werden, wobei ein Theil des Salzes mit fortgeht, und nun erst in die Gefässe eingefüllt werden. Die hier zur Verwendung gelangenden Kochsalzmengen berechtigen zu der Annahme, dass sie eine Gährung völlig verhindern und lassen die Frage entstehen, wie weit bei der Bohnenconservirung überhaupt eine Gährung in Betracht kommt. Versuche ergaben, dass bei Einsäuerung nach Verfahren 1 und 2 bis zu 12,5 % Kochsalz (auf das Bohnengewicht berechnet) noch von einer Gährung gesprochen werden kann, und dass selbst 25 % Kochsalz das Wachsthum der Organismen nicht völlig hindern. Einigermaassen kräftig ist die Gährung nur noch bis zu 8 bis 10 % Kochsalz. In ungebrühten Bohnen waren bei 10 % Kochsalzgehalt in 22 Tagen noch 0,558 % Säure (auf Milchsäure berechnet) gebildet, bei 12,5 % nur noch 0,234 %, bei 25 % Kochsalz 0,098 %. Gebrühte Bohnen säuerten bei allen Kochsalzgraden weniger als roh eingesäuerte, was vielleicht auf durch das Brühen entstandenen Zuckerverlust zurückzuführen ist. Die mit Salzpökel eingelegten Bohnen ergaben sehr kräftige Säuerung. Die Brühe enthielt nach 23 Tagen bei 6 % Kochsalzpökel 1,593 %, bei 12 % Kochsalzpökel 1,224 % und bei 25 % Kochsalzpökel noch 0,216 % Säure auf Milchsäure berechnet. In allen Versuchen war hauptsächlich ein dem Micrococcus pyogenes (Rosenb.) Lehmann et Neumann nahe verwandter Coccus zugegen, und ein in Ketten auftretendes Stäbchen, welches mit dem Bacterium Güntheri Lehm. et Neum. identisch sein dürfte. Daneben wurden drei nicht constant wiederkehrende Hefen beobachtet. Die chemischen Untersuchungen sind noch nicht abgeschlossen.

Zum Nachweis der Färbung von grünen Erbsen mit Kupfersalzen kocht Nickitin[1]) dieselben mit 10 %iger Schwefelsäure 3 Min. und bringt sie auf ein Schälchen. Die ungefärbten Erbsen hatten gelbbraune Farbe, die Samenlappen waren stets dunkel gefärbt, die mit Kupfersalzen gefärbten waren grünlich, die Samenlappen hatten einen grünlichen Schimmer, dessen Intensität von dem Kupfergehalt abhängig war. Bei 25 mg metallischem Kupfer auf 1 kg Erbsen war die grüne Färbung deutlich zu sehen, bei 63 mg auch in den Samenlappen, bei 173 mg Kupfer waren die Erbsen schön grün gefärbt. Das ist eine sehr schnelle Methode und gestattet eine bessere Controle, als die Bestimmung in der Asche.

Die Zulässigkeit der Färbung der Erbsen durch Kupfersalze behandelte E. Fromm[2]) in einem längeren zusammenfassenden Referat, auf Grund dessen er sich dahin ausspricht, dass der § 12 des Nahrungsmittelgesetzes vom 12. Mai 1879 in weitaus den

1) Chem. Ztg. 1900, Rep. 158. 2) Ztschr. f. Med.-Beamte 1900, No. 9.

meisten Fällen bei der Beurtheilung der Schädlichkeit von gekupferten Erbsen nicht zur Anwendung kommen kann, da sowohl Wissenschaft, wie praktische Erfahrung des täglichen Lebens darthun, dass eine Gesundheitsschädigung nicht zu erwarten ist, vorausgesetzt, dass nicht ganz ausserordentlich hohe Mengen von Kupfer gefunden werden. Auch der § 10 des gedachten Gesetzes dürfte nicht anzuziehen sein; denn die Kupferung erfolgt nicht zum Zweck der Täuschung im Handel und Verkehr. Sie hat nicht den Zweck, schlechten Erbsen den Schein einer besseren, werthvolleren Waare und Sorte zu geben, sondern um ihnen die durch den Conservirungsprocess verloren gegangene, beliebte und von den Abnehmern verlangte ursprüngliche grüne Farbe zu verschaffen. Es handelt sich also, wie in einem Urtheil des herzoglichen Oberlandesgericht Braunschweig richtig gesagt wird, nur um ein erlaubtes, kaufmännisches Herausputzen der Waare, um sie der Concurrenz, die kein Verbot stört, ebenbürtig zu machen. Als zulässigen Maximalgehalt an Kupfer bezeichnet Verfasser 80 bis 100 mgr pro Kilo.

Kupferhaltige Gemüseconserven. Eine österreichische Ministerialverordnung gestattet die Herstellung von Gemüseconserven im Fabrikbetriebe mit einem Kupfergehalte von höchstens 55 mg in einem kg der Gesammt-Conservenmasse.

Der Nachweis fremder Farbstoffe in Tomatenconserven geschieht nach Halphen[1]) bei Theerfarbstoffen, indem man die Conserven mit dem gleichen Volumen Sand bei gewöhnlicher Temperatur, oder wenn möglich, auf dem Wasserbade eintrocknet, pulverisirt und in einem Kolben mit weitem Halse mit Eisessig gründlich durchfeuchtet. Man rührt um, bis ein gleichmässiger Brei entstanden ist, verschliesst den Kolben und giebt nach 10 Minuten das doppelte Volumen 90 %igen Alkohol zu. Nach weiteren 10 Minuten filtrirt man durch ein Faltenfilter. Zu dem Filtrat fügt man die 10fache Menge Wasser und 4 bis 5 Fäden weisser Seide und kocht 1/4 Stunde lang. Bei Anwesenheit von Theerfarbstoffen färbt sich die Seide ziemlich rasch. Zum Nachweis von Cochenille durchfeuchtet man die getrocknete Conserve mit reiner Salzsäure von 20 bis 24° Bé. Nach 10 Minuten giebt man das doppelte Volumen Alkohol zu, schüttelt um und filtrirt nach 10 Minuten. Das Filtrat verdünnt man auch mit der 10fachen Menge Wasser und schüttelt in einem Scheidetrichter mit Amylalkohol aus, sodass sich wenigstens 5 cc Amylalkohol abscheiden. Häufig kann hier schon die Carminsäure durch Uran nachgewiesen werden, sonst giebt man das 1- bis 1,5fache Volumen Schwefelkohlenstoff und das 4- bis 5fache Volumen Wasser zu und mischt durch kreisförmiges Bewegen des Scheidetrichters. Dann lässt man die untere Schicht, ein Gemenge von Schwefelkohlenstoff und Amylalkohol ablaufen und bringt die wässerige Lösung auf ein kleines angefeuchtetes Filter. Beim Vorhandensein von Cochenille läuft

1) Chem. Ztg. 1900, Rep. 64.

eine mehr oder weniger gelbrosa gefärbte Flüssigkeit durch. Diese schüttelt man mit 2 bis 3 cc Amylalkohol aus und in diesem lässt sich durch einen Tropfen concentrirter Uranacetatlösung die charakteristische Grünfärbung hervorrufen.

Ueber den Zinngehalt von Fleischconserven veröffentlichte Wirthle[1]) einen Aufsatz. Er hatte Gelegenheit, eine grössere Menge Fleischconserven in Weissblechhülsen, welche 1 bis 5 Jahre aufbewahrt wurden, auf ihren Zinngehalt zu prüfen. Die Verzinnung enthielt sehr wenig Blei (0,21 %), Loth war nicht vorhanden, da die Büchsen gefalzt waren. Fleisch und Brühe wurden getrennt untersucht. Mit der Länge der Aufbewahrungszeit findet im Allgemeinen eine Zunahme im Zinngehalte statt, und zwar ist der des Fleisches ungefähr das Dreifache desjenigen der Brühe. Abnorm hoch war der Zinngehalt einer 5 Jahre alten Rindfleischconserve, bei der die Büchse innen stark corrodirt war. Er war bei dieser 0,0325 % im Fleische, während er sonst zwischen 0,0029 und 0,0106 % schwankt. Bei genauer Besichtigung der Büchsen ergab sich, dass die Innenflächen fast nur dort corrodirt waren, wo sie mit dem Fett des Fleisches in Berührung gekommen waren. Bei dem 5 Jahre alten Büchsen befand sich auf den braunen Flecken ein weisser Belag, der sich als aus basischem Zinnchlorür bestehend erwies, welches unter Einwirkung des in den Conserven enthaltenen Kochsalzes entstanden sein muss. Es ist dabei die Möglichkeit, dass entweder das Chlornatrium direct auf die Verzinnung wirkt unter Bildung einer galvanischen Zinn-Eisenkette, oder dass zunächst organische Zinnsalze entstehen, die sich mit Chlornatrium umsetzen. Bei einer 4 Jahre alten Rindfleischconserve war ein schwarzer Belag vorhanden, der mit verdünnter Säure Schwefelwasserstoff entwickelte und wahrscheinlich aus Schwefelzinn bestand. Bei den 3jährigen Conserven war der vorhandene weisse Belag sehr gering, bei den 1- und 2jährigen Conserven gelang es überhaupt nicht, eine Zinnoxydulverbindung oder basisches Zinnchlorür nachzuweisen. Zur Zerstörung der organischen Substanz wurde zunächst chlorsaures Kali und Salzsäure angewendet, aber ohne guten Erfolg, da das Fett zu viel Zinn einschloss, die von Halenke empfohlene Kjeldahl-Methode war nicht anwendbar, weil bei Anwendung von 120 g Fleisch zu grosse Mengen Schwefelsäure erforderlich wären. Es wurde dann das von K. B. Lehmann empfohlene Verfahren von Orfila, dass auch bei der Kupferbestimmung in Erbsen gute Dienste geleistet hatte, in folgender Weise angewendet:

120 g Fleisch werden in einer 1 L enthaltenden Porcellanschaale mit 5 cc conc. Schwefelsäure gemischt und auf einer Asbestplatte unter bisweiligem Umrühren erhitzt. Von Zeit zu Zeit setzt man unter weiterem Erhitzen und Umrühren kleine Mengen Schwefelsäure hinzu (im Ganzen 15 bis 20 cc), wobei die an der Schaale anhängende Masse mit einem Porcellanspatel losgelöst wird. Nach 4 bis 5 Stunden erhält man eine poröse Kohle, die nach dem Erkalten zerrieben und in einem Porcellantiegel verascht wird.

---

1) Chem. Ztg. 1900, 263

Die an der Schaale festsitzenden Theile der Kohle spült man mit wasserfreier Soda in den Tiegel, fügt mehr Soda und genügend Natronsalpeter zu, mischt und erhitzt, bis der Tiegelinhalt ruhig schmilzt. Nach dem Erkalten wird die Schmelze mit Wasser behandelt, der Tiegel nachgespült, und in die trübe Flüssigkeit Kohlensäure eingeleitet. Nach vollständiger Klärung (beim Stehen über Nacht) filtrirt man den Niederschlag ab, wäscht genügend aus und verascht ihn nach dem Trocknen, dann fügt man eine genügende Menge pulverisirtes Cyankalium zu und erhitzt in bedecktem Tiegel bis zur dunklen Rothgluth. Die Schmelze wird mit warmem Wasser aufgenommen, das metallische Zinn und Eisen abfiltrirt, ausgewaschen und unter Erwärmen in Salzsäure gelöst. Aus der nicht zu stark sauren, warmen Lösung fällt man das Zinn mit Schwefelwasserstoff, wäscht das abfiltrirte Schwefelzinn mit Schwefelwasserstoffwasser, dem etwas conc. Ammoniumnitratlösung zugesetzt ist, trocknet, verascht und glüht bis zur Gewichtsconstanz. Das gewogene Zinndioxyd wird nochmals mit Cyankalium reducirt, in Salzsäure gelöst, mit Schwefelwasserstoff gefällt und als Zinndioxyd gewogen.

Ueber einen Fall von Zinnvergiftung nach Genuss von etwa 150 g Ostseedelicatessheringen in Weinsauce berichtete T. Günther[1]). Die Heringsschnitte enthielten 0,103 %, die Sauce 0,0316 % Zinn. Der Zinnüberzug der Conservenbüchse war zum grossen Theile aufgelöst, so dass vielleicht ein Drittel der ursprünglichen Büchsenwandung blossgelegt erschien.

Die Haltbarkeit von Fischkonserven ist nach Untersuchungen von Rössing[1]) im Wesentlichen von der Schnelligkeit der Sterilisation und der dabei beobachteten Sauberkeit abhängig. In den üblichen Blechbüchsen zeigt sich zwar vielfach ein weisser Belag an den Büchsenwandungen, welcher eine Auflösung des Zinns durch den flüssigen Inhalt der Büchse erkennen lässt. Doch hat dies auf die Güte der Conserven keinen Einfluss, nur kann man nach dem Umfang der Corrosion auf das Alter der Conserven schliessen. Die Auflösung von Zinn findet besonders bei Gegenwart phosphorsäurehaltiger oder ammoniakalischer Flüssigkeiten statt, wie sie in Fischconserven wohl in der Regel vorhanden sind. Die Sterilisation hat natürlich nicht nur schnell zu erfolgen, d. h. sofort nach der Füllung, sondern auch sehr gründlich. Von grosser Bedeutung erscheint nach Rössing auch die Menge der in den Büchsen vorhandenen Flüssigkeit. Ist der Doseninhalt zu trocken, so kann unmöglich ein rasches Durchhitzen desselben erfolgen, und die Zeitdauer der Sterilisation muss demgemäss zur Erzielung des gleichen Resultats eine grössere sein, als bei Anwendung von mehr Wasser. Je länger aber gekocht wird, um so mehr muss die äussere Beschaffenheit und Farbe des Inhalts darunter leiden.

Veränderung des Oeles in Fischconserven. Ueber die Veränderungen des Olivenöles in Fischconserven stellte Klein[3]) Untersuchungen an. Er untersuchte einerseits das Oel in den fertigen Fischconserven, andererseits den Thran in den frischen Sardinen sowie das zur Fabrikation benutzte Olivenöl. Verfasser stellte fest, dass mit dem Olivenöl bald eine Veränderung vorgeht, die sich aber nicht auf chemische Vorgänge zurückführen lässt;

---

1) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1899, S. 915.
2) Ztschr. f. analyt. Chem. 1900, No. 3.
3) Ztschr. f. angew. Chem. 1900, 579.

die Zeitdauer der Aufbewahrung derselben in dem Oel spielt hierbei keine Rolle. Es findet nämlich eine Mischung des Fischöls mit dem Olivenöl statt, und zwar gehen von ersterem ca. 30% in letzteres über. Die Mischung wird dadurch bewirkt, dass durch das Kochen der Sardinen in dem Oel die Zellverbände gelockert und die osmotischen Vorgänge dadurch erleichtert werden. Eine Zersetzung des Olivenöles findet, wie schon erwähnt, nicht statt, wohl aber wird die flüchtige Säure etwas verringert. Bei der Untersuchung und Beurtheilung auf Reinheit des benutzten Olivenöles muss man also diese Mischverhältnisse gebührend berücksichtigen. Den Oelsardinenfabrikanten ist diese Mischung der Fette wohl bekannt, da sie sehr fette Fische zur Anfertigung der Conserve nicht verwenden, um den Geschmack der Oelsardinen nicht durch das Fischöl zu verschlechtern. Nachstehende Tabelle ergiebt die diesbezüglichen Analysenresultate:

	Oel der frischen Sardinen	Olivenöl zur Fabrikation verwendet	Oel aus den Conservenbüchsen		
			2 Monate nach Anfertigung	1 Jahr nach Anfertigung	2 Jahre nach Anfertigung
Specifisches Gew. bei 15°	928,2	916,6	922,5	922,9	923,5
Brechungsindex bei 25°	1,4852	1,4672	1,4712	1,4715	1,4725
Säure auf Oelsäure berechnet	2,78%	3,31%	3,45%	3,52%	3,64 %
Flüchtige Säuren in 10 g Oel	23,0	21,4	18,4	15,8	11,9
Jodzahl	148,1	78,90	99,02	109,05	126,2
Acetylzahl	31,87	11,43	11,92	11,98	12,04

Die Oelsardinen werden nach Angaben des Verfassers auf folgende Weise hergestellt: Die Fische werden zunächst geköpft und ausgeweidet und dann in besonders construirten Drahtkörben reihenweis geordnet. Die Körbe mit den Fischen werden in einem Etagenwagen, nachdem sie zur Reinigung einige Male in fliessendem Wasser untergetaucht wurden, untergebracht. Sobald der Wagen gefüllt ist, wird er in einen Tunnel geschoben, den erhitzte, trockene Luft durchstreicht, um die Fische von der überschüssigen Feuchtigkeit zu befreien. Dann wird der Wagen in ein Dampfbad geschoben, das die Fische gekocht verlassen. Sie werden nun in die Büchsen gepackt und mit diesen in einem Drahtkorbe in siedendes Oel getaucht. Nach gewisser Zeit lässt man das überschüssige Oel abtropfen und übergiebt die Büchsen den Löthern, welche sie schliessen. Nach dieser Operation werden die Büchsen in ein Dampfbad gebracht, um einmal eine Desinfection zur besseren Conservirung zu erzielen und um sie andererseits auf luftdichten Verschluss zu prüfen. Ist letzterer nicht erreicht, so werden die betreffenden Büchsen den Löthern zur Revision zurückgegeben. Falls der Defect nicht aufgefunden werden kann, werden de Büchsen so Kesselfeuerung überantwortet und dem Löther wird ein ein prechender Lohnabzug gemacht.

In einem Gutachten über die Zulässigkeit der *Verwendung von Chemikalien zur Conservirung von Lebensmitteln* empfiehlt der Oberste Sanitätsrath in Oesterreich[1]), ganz allgemein zu verbieten, dass Präparate, welche Salicylsäure, Borsäure, schweflige Säure, Benzoësäure, Flusssäure oder die Salze dieser Säuren oder Formal-

1) Oesterr. Chem.-Ztg. 1900, S. 84.

dehyd enthalten, unter der Bezeichnung als Conservirungsmittel für Lebensmittel im allgemeinen oder für bestimmte Lebensmittel, wie Fleisch, Milch, Butter etc. eingeführt oder in den Verkehr gebracht werden dürfen. Nach Ansicht des Obersten Sanitätsrathes können selbst solche Conservirungsmittel, welche an sich unschädlich sind, dadurch schädlich wirken, dass sie reinliche und sorgfältige Behandlung der Lebensmittel überflüssig machen, ferner dadurch, dass sie in Zersetzung begriffene oder inficirte Lebensmittel in genussfähigem Zustande erhalten.

Die Zulässigkeit von Fluoraten bezw. Flusssäure als Conservirungsmittel beschäftigte den Obersten österreichischen Sanitätsrath. Das im Auftrage desselben von Gruber[1]) erstattete Gutachten sprach sich dahin aus: Aus den vorliegenden Erfahrungen geht hervor, dass die Gefährlichkeit der Fluoride eine geringe ist, und oft die Aufnahme kleiner Mengen von Fluoriden, wie sie z. B. zur Weinconservirung erforderlich sind (2—3 gr Flour für 100 l Wein), keinen Schaden bringen würde. Trotzdem spricht sich der Oberste Sanitätsrath dafür aus, den Zusatz von Fluoriden als Conservirungsmittel zu Nahrungs- und Genussmitteln zu verbieten, da sie wie andere Conservirungsmittel deren reinliche und sorgfältige Behandlung, in welcher der wichtigste Gesundheitsschutz liegt, mehr oder weniger überflüssig und den unerwünschten Erfolg möglich machen würden, bereits in Zersetzung begriffene oder inficirte Lebensmittel in geniessbarem Zustande zu erhalten. Von diesem Gesichtspunkte aus muss insbesondere die Conservirung von frischen Fleischpräparaten, wie z. B. Hackfleisch und Würsten, von Milch, Butter, Fruchtsäften, Marmeladen, Obstmusen und Bier mit Hilfe von Fluoriden verworfen werden. Am wenigsten bedenklich wäre vielleicht die Verwendung der Fluoride zur Conservirung von Essig und Wein, beziehungsweise zur Ausspülung der Fässer, und sie wäre vielleicht zulässig unter der Bedingung, dass die Conservirung declarirt wird. Mit dieser Bedingung würden sich aber die Geschäftsleute kaum einverstanden erklären. Auch beweist das aus Handelskreisen gestellte Ansuchen um Erlassen eines Verbotes der Verwendung solcher Präparate, dass dieses Conservirungsmittel im Geschäftsbetriebe entbehrlich ist. Die Verwendung der Fluoride zur Conservirung von ganzen, unversehrten Eiern in der Schaale, wobei die Conservensalze mit dem Inhalte nicht in Berührung kommen, kann unbedenklich zugelassen werden.

Ueber die Zulässigkeit von Borax als Conservirungsmittel sprach sich O. Liebreich[2]) neuerdings dahin aus, dass derselbe in Dosen von 1 g nicht giftig wirken könne. Aus sanitären Rücksichten sei derselbe also zulässig. Es erscheint aber angezeigt, dass man den Borax nicht zur Verschleierung einer minderwerthigen, verdorbenen Waare benutzt. Auch muss das kaufende Publikum wissen, dass es boraxirte Nahrungsmittel kauft. Die Frage sei im Interesse des Landes und für das Volkswohl wichtig, dass man

---

1) Oesterr. Sanitätsw. 1900, 4. 2) D. Med. Ztg. 1900.

den Borax nicht kurzer Hand als Gift bezeichnet. Sanitätspolizeilich thue man Recht, dem Borax seine Grenzen als Conservirungsmittel zu ziehen.

Chrysoleïn, eine Fluornatriumverbindung, wurde von H. Villon[1]) zur Conservirung von Nahrungsmitteln empfohlen. Um Butter zu conserviren, sollte dieselbe mit einer 0,5 %igen Lösung des Salzes durchknetet und dasselbe vor dem Gebrauch wieder ausgewaschen werden. Nach Peret's Angaben gelingt es thatsächlich, das Chrysoleïn vollständig zu entfernen. Die Conservirungsfähigkeit ist nach des Letzteren Ansicht bedeutend; eine Milch z. B., der 0,3 % des Salzes zugesetzt war, blieb bei Bluttemperatur unverändert, selbst wenn dieselbe vorher mit Buttersäurebacterien geimpft war. Die Giftigkeit des Chrysoleïns ist unbedeutend, wie Perret durch Thierversuche nachwies. Bei der Aufnahme durch den Mund ist dasselbe selbst in gesättigter Lösung unschädlich, bei subcutaner und intravenöser Einverleibung dagegen wirkt es giftig. Perret selbst konnte bestätigen, dass das Chrysoleïn keine Unzuträglichkeiten mit sich bringt, da er 3 Wochen lang Butter zu sich nahm, die mit 0,3 %iger Lösung des Salzes conservirt war.

Vergiftung durch Remarcol (Natriumfluorid). Nach der Chemiker-Zeitung wird neuerdings in Frankreich und der Schweiz dem neuen Weine Remarcol zugesetzt, um ihn länger haltbar zu machen. Nach dem Genusse desselben erkrankten plötzlich verschiedene Personen, und eine amtliche chemische Untersuchung ergab, dass besagtes Remarcol aus Fluornatrium besteht. Jedenfalls dürfte Fluornatrium nicht so unschädlich für die Consumenten sein, wie die Fabrikanten behaupten. Für Lebensmittel sollte seine Verwendung ebenso ausgeschlossen werden, wie die von Salicylsäure, Borsäure und dergl.

Getreide, Mehl, Brod und Backwaaren.

Die chemischen Veränderungen des Roggens und Weizens beim Schimmeln und Auswachsen studirte aufs neue R. Scherpe[2]). Aus seinen Untersuchungen schliesst er folgendes: Der Substanzverlust, sowie der Verlust an Einzelbestandtheilen beim Schimmeln, d. h. vorwaltender Entwickelung des grünen Pinselschimmels, beträgt bei schwachem Verschimmeln nur wenige Procente. Starkes Verschimmeln steigert den Verlust — bei Roggen im Mittel 45 %, bei Weizen 32 % —, ohne dass hiermit ein völliges Verderben des Kornes verbunden wäre. Der Verlust betrifft alle wesentlichen Bestandtheile des Getreides, ausgenommen Zellstoff und Stickstoff, ziemlich gleichmässig. Eine verhältnissmässig grosse Menge Stickstoff geht schon bei schwachem Verschimmeln verloren. Ob ein nennenswerther Stickstoffverlust durch die Schimmelentwickelung selbst bedingt ist, kann durch die angestellten Versuche nicht entschieden werden. Das Auswachsen des Getreides bis zu einem

1) Ztschr. d. Nahr.- u. Genussm. 1899, 897.
2) Arbt. a. d. Kaiserl. Gesundheitsamte 1899, XV, S. 387.

Grade, dass die Körner noch als zulässige Beimischung zu Handelswaare gelten können, hat einen Substanzverlust zur Folge, der bei Roggen 4—5 %, bei dem stickstoffärmeren norddeutschen Weizen etwa 5 % und dem stickstoffreicheren südrussischen und argentinischen etwa 1 % beträgt. Dem weitergehenden Auswachsen entspricht auch ein fortschreitender Substanzverlust. Ausser dem Zellstoff, dessen Menge sich um ein geringes zu vermehren scheint, erfahren die Bestandtheile des Getreides eine ziemlich gleichmässige Gewichtsverminderung. Beim Verschimmeln wird die Acidität in dem Verhältniss, wie sich die Beschaffenheit des Mehles verschlechtert, erhöht und ist bereits bei geringerem, an äusseren Merkmalen nicht leicht erkennbarem Grade des Verderbens von derjenigen guten Mehles wesentlich verschieden. Der Ammoniakgehalt ist erst in stark verschimmeltem Getreide erheblich höher als in gutem. Die Veränderungen im Gehalt an wasserlöslichen Stoffen sind unbedeutend. Der Gehalt an wasserlöslichen Kohlenhydraten erhöht sich beim 1. Stadium des Verschimmelns, geht aber später bedeutend zurück, während beim Weizen nur eine unbedeutende Zunahme bemerkt wurde. Die diastaselöslichen Pentosane verhalten sich den wasserlöslichen Kohlenhydraten gleich. Die auf Rein-Proteïn entfallende Menge des Gesammt-Stickstoffs vermehrt sich gewöhnlich zunächst, verringert sich aber bei stärkerem Schimmeln, was auf Zerfall von Proteïnstoffen schliessen lässt. Der Fettgehalt vermindert sich in erheblichem Maasse jedoch erst bei stärkerem Schimmeln; der Gehalt an Aetherextract nimmt entweder vorübergehend zu, später wieder ab, oder vermindert sich von Anfang an. — Beim Auswachsen des Getreides erhöht sich stets die Acidität, besonders stark beim Weizen, die Ursache hierfür ist in der gleichzeitigen Entwickelung von Mikroorganismen zu suchen. Der Ammoniakgehalt verändert sich nicht erheblich. Der Gehalt an wasserlöslichen Stoffen nimmt regelmässig zu; ähnlich verhält sich die wasserlösliche Stickstoffsubstanz, nur ist die Zunahme weniger bedeutend. Der Gehalt an wasserlöslichen Kohlenhydraten erhöht sich schon bei schwachem Auswachsen beträchtlich, besonders bei Weizen. Die diastaselöslichen Pentosane des Roggens zeigen ein ähnliches Verhalten wie die wasserlöslichen Kohlenhydrate, die des Weizens erfahren beim Auswachsen nur unerhebliche Veränderung. Die auf Rein-Proteïn entfallende Menge des Gesammt-Stickstoffs im Roggen vermindert sich, beim Weizen kann eine solche Wirkung des Auswachsens nicht immer nachgewiesen werden. — Zur Prüfung der Mehle auf Verdorbensein, soweit es sich auf Verschimmeln und Auswachsen des Getreides zurückführen lässt, würden sich die Bestimmung der Acidität, des Gehalts an wasserlöslichen Substanzen und des Gehalts an wasserlöslichen Kohlenhydraten eignen. Die Vorschläge können jedoch nur dann Geltung beanspruchen, wenn die für die Acidität etc. gesunden Getreides ermittelten Normalwerthe (auf Trockensubstanz bezogen):

	Roggen	Weizen
Acidität (Milchsäure)	0,05—0,07 %	0,03—0,045 %
wasserlösliche Substanz . . .	17—21 „	10—15 „
wasserlösliche Kohlenhydrate .	etwa 6,5 „	3—3,5 „

bei weiteren Untersuchungen Bestätigung finden. — Die Acidität bestimmte Verf. nach dem von Prior[1]) für Bieruntersuchungen angegebenen Verfahren. 10 g wurden 4 Stunden lang mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur unter häufigem Schütteln ausgezogen, auf 250 cc gebracht, filtrirt und in 50 cc die Acidität durch Titration unter Verwendung von Phenolphthaleïn bestimmt. — Die wasserlösliche Substanz wurde nach dem Vorschlage von A. Girard[2]) erhalten, indem 5 g des gemahlenen Getreides in einem 500 cc-Kolben mit eiskaltem Wasser geschüttelt wurden. Nach dem Auffüllen zur Marke wurde 24 Stunden in den Eisschrank gestellt und stündlich geschüttelt. 200 cc Filtrat wurden in einer Platinschaale verdampft, bei 105° getrocknet, gewogen und verascht. Zur Bestimmung der wasserlöslichen Kohlenhydrate wurden 250 cc Filtrat auf 150 cc eingedampft, mit 10 cc Salzsäure (1,125 spec. Gew.) 3 Stunden am Rückflusskühler im siedenden Wasser erhitzt, neutralisirt, auf 250 cc gebracht, in 25 cc nach Allihn der Zuckergehalt bestimmt, und aus der Tabelle von Wein die Stärke berechnet.

Die neueren Beiträge zur *Mehluntersuchung* behandelte J. Hockauf[3]) zusammenfassend. Bei Besprechung der Arbeiten von Collin[4]) über das Weizenmehl weist der Verfasser darauf hin, dass A. Tschirch[5]) als erster unregelmässig geformte, in den Wandungen knotig verdickte Zellen, zwischen welchen deutliche Intercellularen sich befinden, in gewissen Lagen der Mittelschicht des Weizenkornes beobachtet hat. Während Tschirch angiebt, dass „vor der Falte bei Triticum ein Gefässbündel nicht zu sehen sei“, berichtet Collin, dass in der Furche des Weizenkornes ein Gefässbündel verlaufe. Der Verfasser konnte ebenfalls ein Gefässbündel in der Falte vom Triticumkorn nachweisen, gleich wie bei Hordeum und Secale. Collin weist auch darauf hin, dass die Zellen der Epidermis, der Mittelschicht und die Querzellen in der Furche ihre Form, ihre Richtung und Ausdehnung ändern, infolgedessen sie von dem minder geübten leicht für fremdartige Elemente angesehen werden können. Die Feinheit der Mehle bestimmt Collin folgendermaassen: Man rührt Mehl mit Wasser an, bringt mehrere Proben davon auf Objectträger, fügt Glycerin, dem einige Tropfen Essigsäure zugesetzt ist, hinzu und erwärmt einige Secunden über einer Flamme, bis das Präparat siedet. Bei 120-facher Vergrösserung lässt sich die Zahl der Gewebsfragmente bestimmen und die Qualität des Mehles abschätzen. Der Verfasser

1) Bayer. Brauereijourn. 1892, S. 387. 2) Compt. rend. 124. S. 876.
3) Oesterr. Chem.-Ztg. 1899, S. 409.
4) Journ. de Pharm. et Chim. 1898, S. 97, 150, 200.
5) Anatom. Atlas der Pharmakogn. u. Nahrungsmittelkunde 1895, I. S. 183

zieht diesem Verfahren die Methode von A. v. Vogl[1]) vor, die darin besteht, dass man in einem Glasschälchen ca. 2 g Mehl mit einer alkoholischen Naphthylenblaulösung (1:5000; 0,1 Napthylenblau, 100,0 Alkohol, 400,0 Wasser) mittelst eines Glasstabes innig mischt und nach einigen Stunden mit einem Haarpinsel auf den Objectträger gleichmässig aufstreicht, eintrocknen lässt und mit einem ätherischen Oele, Kreosot oder Guajacol versetzt unter das Mikroskop bringt. Naphtylenblau färbt die Zellmembranen der Oberhaut, der Mittelschicht, der Querzellen, der Haare, der Spelzen schön blau oder blauviolett, ebenso den Inhalt der Aleuron- und Keimzellen, die Zellwand der ersteren blassblau, während die Membranen der Stärkezellen und die Stärkekörner selbst ungefärbt bleiben und durch das ätherische Oel, Kreosot oder Guajakol und dergl. so durchsichtig erscheinen, dass nur die gefärbten Partikelchen deutlich hervortreten. Bezüglich der Verfälschungen des Weizenmehles wird im besonderen auf die häufige Beimengung von Reismehl hingewiesen. Zum Nachweise desselben werden die Methoden von Arpin und Lucas empfohlen. Nach Arpin lässt man die bei der Kleberbestimmung erhaltenen Waschwässer in mehreren konischen Gefässen absetzen, und untersucht den sich ausscheidenden Bodensatz mikroskopisch. Man kann beobachten, dass die unterste Schicht des Satzes aus den Grosskörnern des Weizenmehls, die oberste aus den Kleinkörnern des Mehles besteht, während die mittlere Schicht die Gewebsfragmente und den grössten Theil der Reisstärkekörner enthält. Das Verfahren von Lucas besteht darin, dass man einen aus dem verdächtigen Mehle geformten Teig über einem gröberen Siebe auswäscht und die Waschwässer durch ein feines Sieb giesst, welches den grössten Theil der Weizenstärkekörner durchlässt, während Kleienbestandtheile, wie die Reisstärkekörner, zurückbleiben. Durch mikroskopische Prüfung dieses Rückstandes kann die Reisstärke nachgewiesen werden. Bestimmungen des Klebers in Weizenmehl und in Gemischen aus Weizenmehl und Roggenmehl, die Arpin ausführte, hatten folgendes Resultat:

Weizenmehl	mit Roggenmehl			
94	6	gaben	22,80	Kleber
75	25	„	14,00	„
62	38	„	0,00	„

Reines Weizenmehl gab 24,60 Kleber. Ein Zusatz von Gerstenmehl zum Weizenmehl soll sich wie beim Roggenmehlzusatz in der Menge des Klebers zeigen; bei Zusatz von Reismehl soll die Menge des Klebers entsprechend der Menge des beigemengten Reismehles abnehmen. Balland[2]), der ähnliche Versuche mit Gemischen aus Weizenmehl mit Roggen-, Buchweizen-, Reis-, Mais-, Leguminosenmehl und Kartoffelstärke anstellte, folgerte aus den erhaltenen Werthen, dass die Bestimmung des Klebers oft auf

1) Die wichtigsten Nahrungs- u. Genussm. 1899, S. 17.
2) Journ. de. Pharm. et de Chim. 1899, S. 239, 286.

eine Verfälschung des Mehles hinweisen kann. Es ist hierbei erforderlich, dass der Kleber zur Entfernung der Stärke energisch geknetet und gewaschen wird. Ein Beweis für eine Verfälschung kann jedoch durch die Kleberbestimmung nicht geliefert werden, aus Gründen, die schon von Wittmack[1]) angegeben wurden. Balland stellte fest, dass bei einem Gemenge von Roggen- und Weizenmehl der Kleber nicht in dem Verhältniss des beigefügten Roggenmehles, sondern im höheren Grade abnimmt. Nach Collins Angaben wird gegenwärtig immer noch altes, schlechtes Mehl zu besseren Qualitäten hinzugemischt; es werden den theueren Mehlen solche von billigeren Getreidesorten beigemengt, auch mit mineralischen Pulvern wird gefälscht. Beimengungen von Sägemehl konnte Collin ein einziges Mal nachweisen. Steinnussfragmente, welche Collin im Mehle fand, dürften wohl aus schlecht gereinigten Säcken stammen. Gewebsfragmente von Nigellasamen wurden im Weizen-, besonders häufig im Roggenmehl nachgewiesen; es wird dies auf mangelhaftes Durchsieben des Getreides zurückgeführt. Für den Nachweis des Schwarzkümmels sollen die kleinen braunen oder schwarzen Höckerchen der äusseren Zellschicht dieser Samen werthvoll sein. — Taumellolchmehl soll sich leicht nachweisen lassen, da neben den anderen charakteristischen Elementen zwischen der hyalinen Schicht und den Aleuronzellen sich nahezu constant ein Pilz findet, welcher auch im Mehle nachweisbar ist. Der Pilz wurde bereits im Jahre 1897 von v. Vogl aufgefunden. Aus den Beobachtungen von Nestler[2]) geht hervor, dass der Pilz dauernd mit seinem Wirth verbunden ist, dass er ein charakteristisches Merkmal desselben bildet und dessen Entwickelung und Keimfähigkeit nicht beeinträchtigt. Vielleicht ist die Giftigkeit des Taumellolchs auf diesen Pilz zurückzuführen. Die Reincultur desselben ist bisher nicht gelungen.

Versuche über die Säurebestimmung in Mehlen stellten H. Kreis und Ch. Arragon[3]) an. Zur Bestimmung der Säure im Mehl vertheilt Planchon 5 g Mehl in 50 cc Wasser, versetzt mit 2—3 Tropfen Phenolphthaleïn, titrirt mit n/20-NaOH und berechnet auf SO_3. Balland schüttelt 5 g Mehl mit 25 cc 90 %igen Alkohols, lässt über Nacht stehen und titrirt 10 cc des abgehobenen Alkohols mit n/20-NaOH bei Gegenwart von Kurkuma. Hilger und Günther mischen je 10 g Mehl und Sand, extrahiren 12 Stunden mit heissem absoluten Alkohol, titriren einen aliquoten Theil des Alkohols unter Benutzung von Lackmuspapier und berechnen auf Milchsäure. Verff. stellten zunächst fest, dass bei der Methode von Hilger und Günther der Verbrauch von n/20-NaOH höher ist bei Benutzung von Phenolphthaleïn an Stelle von Lackmuspapier. Bei einstündigem Schütteln von Mehl mit Wasser, Filtration und Titration eines Theiles mit n/10-NaOH und Phenol-

1) Sitz. d. botan. Ver. der Provinz Brandenburg 1882, S. 5.
2) Ber. d. botan. Ges. 1898, S. 207.
3) Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. 1900, S. 64.

phthaleïn waren die Resultate niedriger als bei der Extraction mit Alkohol und Titration mit Phenolphthaleïn. Bessere Ergebnisse wurden beim Titriren einer Anreibung von 10 g Mehl mit 100 cc Wasser und Titration dieser Anreibung mit n/10-Lauge unter Zusatz von 0,5 cc einer 2 %igen Phenolphthaleïnlösung erhalten. Verkleisterte man aber die Anreibung, dann wurden mitunter noch höhere Werthe erzielt. Verff. schlagen auf Grund dieser Versuche folgende Methode zur Säurebestimmung im Mehl vor: 10 g Mehl werden in einem Becherglase mit 100 cc Wasser angerührt, mit einem Uhrglase bedeckt und 30 Minuten auf ein kochendes Wasserbad gestellt. Nach Hinzufügung von 0,5 cc 2%iger Phenolphthaleïnlösung titrirt man mit n/10-Lauge bis zur bleibenden Rothfärbung. Der Säuregehalt wird durch die Anzahl cc Normallauge für 100 g Mehl ausgedrückt. Nothwendig ist, eine ganz bestimmte Menge Phenolphthaleïnlösung zu benutzen. — Mit Wasserdampf flüchtig waren bei 8 verschiedenen Mehlen eine 0,2—0,7 cc n/10-Lauge für 10 g Mehl entsprechende Menge Säure.

Vorbereitung von Mehl und Kleie zur mikroskopischen Untersuchung. Bei Prüfung der Identität und Reinheit eines Mehles geben bekanntlich die Kleienbestandtheile die sichersten Anhaltspunkte. Die Vorbereitung hat desshalb das Ziel, in einer grösseren Menge Mehl die Stärke durch Verkleisterung oder Verzuckerung soweit wie möglich fortzuschaffen oder eine mechanische Abtrennung charakteristischer Kleienbestandtheile zu bewirken. Alle diese Verfahren sind recht umständlich. Sehr einfach aber gestaltet sich nach Mittheilung von R. Woy[1]) die Isolirung der Kleientheile bei Benutzung des neuen, von König ausgearbeiteten Verfahrens der Rohfaserbestimmung:

Man bringt ca. 10 g Mehl mit 100 cc Glycerin vom specifischen Gewicht 1,23, welchem man 1—2 cc conc. Schwefelsäure zugegeben hat, unter Vermeidung jeden Verlustes und guter Verreibung des Mehles mit dem Glycerin in einen Schott'schen 300 cc Rundkolben (Kjeldahlkolben) und erhitzt über directer kleiner Flamme bis zum Sieden, wobei die Masse unter nicht erheblichem Schäumen nach wenigen Minuten klar wird. Man lässt noch etwa 5 Minuten schwach sieden, verdünnt die etwas abgekühlte Flüssigkeit reichlich mit heissem Wasser und filtrirt durch ein Faltenfilter oder noch besser durch ein gehärtetes Filter auf grosser Siebplatte unter Anwendung der Wasserstrahlpumpe. Den Rückstand spritzt man oder streicht ihn in ein Becherglas ab, kocht praktisch nochmals mit wenig Wasser auf und lässt in einem Spitzglase absitzen. Man kann so in sehr schneller Weise die Stärke leicht und völlig fortschaffen und hat die Kleientheile einer grösseren Mehlmenge in wenigen Cubiccentimetern Flüssigkeit vereinigt. Die Kleientheile sind ausserdem für die mikroskopische Besichtigung ausgezeichnet aufgehellt. Bei der angegebenen Behandlungsweise zeigen Haare und Querzellen keine Quellung und sind in ihrer Form unverändert geblieben. Kleien können in gleicher Weise zur mikroskopischen Untersuchung vorbereitet werden, hier genügen aber 5 g Substanz.

Eine Methode zur *quantitativen Stärkebestimmung* wurde von E. Gianturco angegeben. Des Verf. Gedanke war der, dass in einer Flüssigkeit, worin die Stärke sich fein vertheilt befindet,

---

1) Ztschr. f. öff. Chem. 1900, 218.

auf chemischem Wege ein Niederschlag erzeugt wird, welcher die Stärke mit zu Boden reisst; hierzu eignet sich vor Allem Aluminiumhydroxyd, hergestellt aus Alaun durch Ammoniak. Verfasser schlägt vor, eine Lösung von Kaliumalaun zu verwenden, von welcher 1 cc 0,060769 g Alaun, entsprechend 0,01 g Aluminiumhydroxyd enthielt. Von dieser Lösung genügen 10 cc für 0,5 bis 1,5 g Stärke. Selbstverständlich kann man auch eine jede beliebige Alaunlösung verwenden, doch muss man den getrockneten und gewogenen Niederschlag veraschen und das auf Aluminiumhydroxyd umgerechnete Al_2O_3 subtrahiren. Die Ausführung ist folgende:

In Handelsstärke. Etwa 2,5 g der fein pulverisirten und gut gemischten Substanz werden in einem Becherglase mit 150 bis 200 cc destillirten Wassers und 15 cc titrirter Alaunlösung versetzt und damit gut umgerührt. Der Niederschlag wird durch Ammoniak in geringem Ueberschusse erzeugt und alsdann auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filter gesammelt, mit möglichst wenig Wasser bis zum Verschwinden der Sulfatreaction ausgewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen. — Im Mehl. Etwa 3 g Substanz werden mit möglichst wenig destillirtem Wasser in einem Porcellantiegel zu einem Teige angerührt; dazu lässt man einen feinen Strahl destillirten Wassers fliessen. Die durch das Wasser weggeschlämmte Stärke fällt in einen weiten Trichter, von hier auf ein Stück Seidentuch mit sehr engen Maschen und endlich in ein Becherglas, in welchem in oben angegebener Weise die Bestimmung ausgeführt wird.

Die roh gemahlenen *Spindeln der Maiskolben* werden in neuerer Zeit als *Fälschungsmittel der Weizenkleie* in ungeheueren Mengen in den nordamerikanischen Mühlen benutzt. Besonders betrifft die Verfälschung die gröberen Arten, die fast nur aus Schaalen bestehen, weniger die sog. Middlings, die einen grossen Procentsatz Stärkemehl besitzen. Die benutzten Kolben stammen hauptsächlich von zwei Varietäten Mais, dem Dentmaize (mit langen Körnern, die am Ende einen Eindruck zeigen) und dem Flint Maize (mit mehr rundlichen, am Ende glatten und konvexen Körnern). Grob gemahlene Maisspindeln gleichen äusserlich grober Kleie, besonders wenn die Spindeln röthliche Färbung haben, was auch häufig dann der Fall ist, wenn die Körner gelb sind. Nach einer von Josef Möller und A. L. Winton[1]) ausgeführten Studie über den Maiskolben (Flint Mais) in anatomischer Beziehung sind für die Verfälschung von Roggen- und Weizenkleie besonders die Härchen des Maiskolbens, obschon diese sehr variiren, beweiskräftig. In einer verdächtigen Kleienprobe deutet das Vorhandensein von zusammengesetzten Härchen mit dünnen Wänden und von scharfgespitzten einzelligen Härchen mit einem Lumen, dass 3—6 Mal so breit ist wie die Wände, auf Verfälschung mit Maiskolben hin. Die einzelligen Härchen sind oft 1,5 mm lang. Charakteristisch sind auch die in mehreren Formen auftretenden Epidermiszellen; sie sind theils dickwandig, von zahlreichen Poren durchsetzt, theils elliptisch oder mondförmig, dünnwandig und porenfrei. Die Zellen des Unterhautgewebes sind einigermaassen

1) Oesterr. Chem. Ztg. 1900, No. 14.

denen der mittleren Lage von Roggen und Weizen ähnlich, aber von grösserem Umfange und dickwandiger. Endlich ist auf Steinzellen Rücksicht zu nehmen, welche die holzige Zone des Maiskolbens und des Innern der dicken Spelze bilden, sowie auf Gefässbündel und zartzelligen Parenchymzellen, die im Marke des Kolbens sich finden, da deren Anwesenheit in verdächtiger Kleie sofort auf die Benutzung von Maiskolben hinweist.

Untersuchungen über *die aus Rapskuchen gewonnenen flüchtigen Senföle* hat Gunner Jörgensen[1]) angestellt. Die untersuchten Rapskuchen zerfielen auf Grund der mikroskopischen Untersuchung in 4 Gruppen: 1. Kuchen, die ausser den Samen von Raps oder Rübsen nur noch solche Samen enthielten, welche mit Wasser kein flüchtiges Senföl entwickelten. Soweit diese Kuchen fast nur Rapssamen enthielten, betrug ihr Senfölgehalt ca. 0,15 %; das daraus hergestellte Thiosinamin hatte ca. 21,75 % N. Der Gehalt an Senföl von nur aus Rübsensamen bestehenden Kuchen war höher, — etwa 0,6%,—; dasselbe schien ein Gemisch von Krotonyl- und Angelylsenföl zu sein, das Thiosinamin daraus enthielt ca. 20 % N. — 2. Kuchen, die hauptsächlich aus Raps oder Rübsen bestehen, jedoch kleine Mengen von anderem Senföl entwickelnden Kruciferensamen enthielten. Hier schwankte der Senfölgehalt zwischen 0,3 und 0,7 %. Der Stickstoffgehalt der aus den Oelen erhaltenen Thiosinamine betrug 20,3—21,2 %. — 3. Kuchen, die mit einer etwas grösseren Menge von indischen Samen (Brassica dichotoma, glauca, pincea, ramosa) verunreinigt waren. Senfölgehalt 0,3—0,9 %, N-Gehalt der Thiosinamine 20,7—22 %. — 4. Kuchen, welche viel indischen Samen enthielten. Senfölgehalt 0,45—1,3 %, N.-Gehalt der Thiosinamine 20,8—23,7 %, und zwar hatten die Thiosinamine derjenigen Kuchen, welche als gesundheitsschädlich für Vieh bezeichnet waren, den höheren N.-Gehalt, etwa 22,5 %. — Wenn man auf Grund der Entwickelung flüchtiger Senföle die Gesundheitsschädlichkeit der käuflichen Rapskuchen beurtheilen will, so ergiebt sich folgendes: Diejenigen Kuchen, welche einer mikroskopischen Untersuchung zufolge fast ausschliesslich aus Raps- oder Rübsensamen bestehen, entwickeln wenig Senföl und können ohne besondere Vorsicht benutzt werden. Zeigt dagegen die mikroskopische Untersuchung einen beträchtlichen Gehalt an indischen Samen und finden sich über 0,6 % Senföl mit hohem N.-Gehalt der daraus gewonnenen Thiosinamine (über 22 %), so ist Vorsicht bei der Verwendung als Viehfutter geboten.

Bananenmehl, welches aus Amerika unter dem Namen Musarina in den Handel kommt, ist ein vorzügliches Nährmittel, da es 48mal nahrhafter als die Kartoffel und 25mal nahrhafter als das Brot ist; es enthält 9 % stickstoffhaltige Substanzen. Bei Magen- und Darmerkrankungen wird es mit Erfolg angewendet. Kleine Kinder, Kranke und Ammen vertragen es gut. Zur Bereitung des Bananenmehles werden die unreifen Früchte zubereitet, da sie mehr Stärke enthalten als die reifen[2]).

1) Landw. Versuchs.-Stat. 52, S. 269, d. Chem. Centralbl. 1899, II S. 781.
2) Südd. Apoth.-Ztg. 1900, 414.

Neues Verfahren zur Brotbereitung. Ein neues Brotverfahren, welches einerseits auf der theilweisen Ausmahlung des Kornes, andererseits auf der nassen Erschöpfung der reichlich abgesonderten Kleie beruht, hat Otto Schiller[1]) erfunden und sich patentiren lassen. Bekanntlich ist es seit längerer Zeit das Bestreben gewesen, das gesammte Korn zur Brotbereitung zu verarbeiten, um möglichst die gesammten Nährstoffe desselben auszunutzen. Ein allzureichlicher Kleiezusatz hat aber in hygienischer Beziehung seine Bedenken, da leicht Darmreizungen u. s. w. durch denselben in Folge ihrer theilweisen Unverdaulichkeit eintreten können. Bei dem Schiller'schen Verfahren muss wegen der Mehlbereitung einerseits, des nassen Auszugs der Kleie andererseits Mehlbereitung und Brotgewinnung mit einander Hand in Hand gehen. Die Bereitungsweise des Brotes ist folgende:

Der Roggen wird in allgemein üblicher Weise gereinigt, sodann schwach angefeuchtet, da durch das Netzen die Schaale zähe wird und bei dem folgenden Schrotprocesses erheblich weniger pulverförmige Kleietheile, sondern meist grosse, zusammenhängende Fetzen abgegeben werden. Nach dem Schroten werden die Schaalen von Mehl und Gries, diese wiederum von einander durch Centrifugiren getrennt. Die Schaalen wiederum werden mit 40 Litern lauwarmen Wassers übergossen, gut durchgemischt, eine Stunde sich selbst überlassen und dann etwa 5 Min. tüchtig durchgerührt. Durch Centrifugiren nun wird das nasse Schleudermehl von den Schaalen gesondert, sodann mit Sauerteig und mit Mehl des so behandelten Roggens zu einem Vorteig angeteigt, der nach Erlangung des nöthigen Reifegrades mit dem Rest des Roggenmehles zu Brot verbacken wird, welches kräftig aromatisch, aber feiner wie Kommisbrot schmeckt, und vorzüglich mundet. Die dunkle Farbe ist durch das Auslaugen der Schaalen, wodurch ein Theil der Kleiefarbstoffe in Lösung geben, bedingt. Die Haltbarkeit des Brotes ist ausgezeichnet.

Die wirkliche Mehlausbeute des auf diese Weise hergestellten Schillerbrotes ist auf Trockensubstanz berechnet dem Kommisbrot mit 15 % Kleieauszug gleich, um 6 % höher als das verbesserte Soldatenbrot mit 25 % Kleieauszug. Der Nährwerth übertrifft jedoch nach angestellten Ausnützungsversuchen das Soldatenbrod bedeutend, sodass dies neue Brotverfahren allgemeines Interesse verdient. Bei der Herstellung des Brotes werden allerdings Bäcker und Müller Hand in Hand arbeiten müssen, aber darin dürfte, abgesehen von den anderen Vorzügen desselben, eine hohe nationalökonomischs Bedeutung des Verfahrens liegen, da eine nicht unwesentliche Verbilligung desselben dadurch eintreten dürfte.

Leguminosenbrot. R. Fanto[2]) hat Versuche angestellt, Angesichts des hohen Eiweissgehaltes der Erbsen, Bohnen und Linsen sie zur Brotbereitung auszunutzen, indem er den Leguminosenmehlen Weizenkleber zumischte. Der frisch ausgewaschene Kleber, der in feuchtem Zustande sehr leicht der Fäulniss unterliegt, trocknet, wie Fanto mittheilt, in nicht zu dicken Schichten bei einer Temperatur von 40 bis 45° C. im Vacuum in ganz kurzer Zeit zu einer gelblichen, glasharten und spröden Masse ein, die sich leicht pulvern lässt und von unbegrenzter Haltbarkeit ist.

1) Hyg. Rundsch. 1900, 409—415.
2) Ztschr. f. angew. Chem. 1900, No. 39.

Der Kleber verliert durch diese Behandlung nichts von seiner Quellungsfähigkeit. Durch Zumischen von 4 bis 5% dieses Klebers zu Bohnenmehl, welches wegen seiner hellen Farbe in erster Linie zu den Versuchen herangezogen wurde, wird dasselbe backfähig und liefert nach dem Backen ein Brot von tadelloser Beschaffenheit.

Ein angeblich mit Kupfervitriol vergiftetes Brot wurde von J. van der Planken[1]) untersucht. Die eingelieferte Probe zeigte blaue Flecken und enthielt langfaserige, zum Theil blau gefärbte Bestandtheile. Es stellte sich heraus, dass in das zur Herstellung des Brotes verwendete Mehl blaugefärbter Bindfaden, der zum Verschnüren der Mehlsäcke gedient hatte, geraten war. Die Färbung stammte von einem Anilinfarbstoff her.

Ueber die Untersuchung und Beurtheilung der Teigwaaren des Handels, mit Berücksichtigung des Nachweises der künstlichen Färbung und der qualitativen und quantitativen Bestimmung von Eisubstanz in Mehlwaaren; von A. Juckenack[2]). Der Nachweis künstlicher Färbung geschieht in folgender Weise:

Man beschickt zwei Reagensgläser von ca. 25—30 cc Inhalt mit etwa 10 g möglichst fein gemahlener Teigwaaren (Nudeln etc.) und schüttelt das eine mit 15 cc Aether, das andere bis zur gleichen Höhe mit 70%igem Alcohol häufig kräftig durch, verschliesst sie und lässt etwa 12 Stunden stehen. Bleibt der Aether ungefärbt oder wird derselbe nur schwach gefärbt, während sich der Alkohol deutlich gelb färbt, so liegt unter allen Umständen ein fremder Farbstoff vor. Man erkennt dies auch noch daran, dass die mit Alkohol behandelten Teigwaaren entfärbt sind, die mit Aether behandelten dagegen ihre ursprüngliche Farbe behalten haben. — Färbt sich sowohl der Alkohol wie der Aether, so kann entweder nur Luteïn (der Farbstoff des Eigelbs) oder Luteïn im Zusammenhange mit fremden, ätherlöslichen Farbstoffen vorliegen. In diesem Falle verfährt man folgendermaassen: 1. Man prüft eine Probe der aetherischen Lösung nach Weyl auf Luteïn. Falls keine vollständige Entfärbung mit wässriger salpetriger Säure sofort eintritt, so liegt ein fremder Farbstoff vor. 2. Man vergleicht die Farben der mit Aether und Alkohol behandelten Teigwaaren. Sind dieselben durch Alkohol entfärbt, durch Aether jedoch nicht, so liegt neben dem Luteïn noch ein fremder Farbstoff vor, dessen Nachweis folgendermaassen gelingt: Die mit Aether behandelten Teigwaaren schüttelt man wiederholt mit neuem Aether (etwa 3 mal) aus, bis der Aether farblos bleibt, also alles Luteïn entfernt ist. Alsdann schüttelt man mit 70%igem Alkohol und lässt 12 Stunden stehen. Der fremde, in Aether unlösliche Farbstoff geht jetzt in den Alkohol und verräth so die künstliche Färbung. Der nähere Nachweis durch Ausfärben auf Wolle kann dann nöthigenfalls noch nach den üblichen Methoden geschehen.

Zum Nachweis von Eigelb in Teigwaaren lässt sich der Gehalt des Eigelbs an Cholesterin heranziehen, indem man in folgender Weise verfährt:

Etwa 15 g der zu griesartiger Feinheit gemahlenen Substanz werden in einem Kölbchen mit 30 cc Aether übergossen und unter zeitweiligem Umschütteln mehrere Stunden beiseite gestellt. Alsdann filtrirt man den Aether ab und schüttelt nochmals mit 20 cc Aether aus. Die vereinigten Aetherauszüge werden verdunstet und der Rückstand mit etwa 2 cc alkoholischer Kalilauge bis zur vollständigen Verseifung des Fettes erhitzt. Nach Aufnahme der Seife in ca. 5 cc Wasser wird die Lösung mit Aether ausgeschüttelt. Das nach dem Verdunsten desselben hinterbleibende Rohcholesterin, welches nöthigenfalls noch gereinigt werden muss, löst man in 12 cc Chloroform und theilt die Lösung in 2 gleiche Theile. Von der einen Hälfte wird das Chloroform verdunstet und der Rückstand zwecks mikroskopischer Unter-

1) Ann. d. Pharm. 1899, S. 489.
2) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1900, 1.

suchung aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Falls Eier in dem Teig vorhanden waren, beobachtet man unter dem Mikroskop ausgeprägte Cholesterinkrystalle. Die Krystalle geben ferner folgende bekannte Reaction. Lässt man von Rande des Deckgläschen conc., mit $^1/_5$ des Volumens Wasser verdünnte Schwefelsäure zutreten, so schmelzen die Tafeln vom Rande und färben sich karminroth, bei nachträglichem Zusatz von Jodjodkalium violett. — Die zweite Hälfte der Chloroformlösung wird auf 2 Reagensgläser gleichmässig vertheilt. Zu der einen Probe giebt man etwa 3 cc conc. Schwefelsäure und lässt 3 Stunden stehen. (Salkowski'sche Reaction). Bei Abwesenheit von Eigelb färbt sich das Chloroform von der Berührungszone an höchstens schwach rosa, während bei Gegenwart von nur 1 Eigelb auf 1 Pfund Mehl die Chloroformschicht stark roth gefärbt wird und die Schwefelsäure grüngelb fluorescirt. Aus den zweiten Reagensglase verdunstet man das Chloroform, löst den Rückstand in etwa 3 cc Essigsäureanhydrid, setzt einige Tropfen conc. Schwefelsäure hinzu und schüttelt um (Liebermann'sche Reaction). Bei Abwesenheit von Eigelb tritt eine röthliche, ins blassgrünliche übergehende Färbung auf, während bei Anwesenheit von nur 1 Eigelb auf 1 Pfund Mehl eine vorübergehend stark rosenrothe, dann tiefblaue bis blaugrüne Farbenreaction auftritt.

Zur quantitativen Bestimmung des Eigelbs dient der Gehalt desselben an Lecithinphosphorsäure. Die Ausführung der Bestimmung geschieht in folgender Weise:

Etwa 35 g möglichst fein gepulverter Teigwaaren werden mit kleinen Flöckchen von Asbest oder entfetteter Watte gemischt in eine Patrone gegeben, deren unterer Theil mit reiner Watte umwickelt ist, um ein Mitreissen des Mehles durch den abhebernden Alkohol zu verhindern. Die Patrone wird in einen Soxhlet'schen Extractionsapparat gebracht und neben dieselbe ein Thermometer gesteckt. Den absoluten Alkohol und einige Bimssteinstückchen enthaltenden Extractionskolben erhitzt man auf einen Asbestdrahtnetz über freier Flamme und hält den Alkohol in lebhaftem Sieden. Falls auf diese Weise nicht erreicht wird, dass sich die Temperatur des Alkohols im Extractionsapparat zwischen 55 und 60° bewegt, so ist der Apparat zur Isolirung zu umwickeln. Nach 10 bis 12 Stunden ist die Extraction beendet. Der nach dem Verdunsten des Alkohols verbleibende Rückstand wird mit etwa 5 cc alkoholischer Kalilauge verseift, in Wasser gelöst und in eine Platinschaale gespült. Nach dem Veraschen wird in üblicher Weise die Phosphorsäure bestimmt. Aus dem gefundenen Procentgehalt an Phosphorsäure lässt sich die Anzahl der auf 1 Pfund Mehl verwendeten ganzen Eier resp. Eidotter nach folgender Tabelle berechnen.

A Verwendung ganzer Eier		B Verwendung von Eidotter	
Lecithinphosphorsäure %	Stückzahl Eier auf 1 Pfund Mehl	Lecithinphosphorsäure %	Stückzahl Eidotter auf 1 Pfund Mehl
0,0513	1	0,0518	1
0,0786	2	0,0801	2
0,1044	3	0,1075	3
0,1289	4	0,1339	4
0,1522	5	0,1534	5
0,1744	6	0,1842	6
0,1954	7	0,2081	7
0,2155	8	0,2313	8
0,2348	9	0,2537	9
0,2531	10	0,2755	10
0,2707	11	0,2966	11
0,2875	12	0,3171	12

Zur weiteren Beurtheilung der Teigwaaren sind noch die Bestimmung des Wassers bezw. der Trockensubstanz, der Mineralbestandtheile, der Gesammtphosphorsäure und der Stickstoffsubstanz von Wichtigkeit.

Zur Untersuchung und Beurtheilnng von Eiernudeln. Filsinger[1]) hat durch Fickert und Graemer Nudeln untersuchen lassen, die mit aller Sorgfalt im Fabrikbetriebe hergestellt waren aus 1. ungarischem Weizenmehl ohne Eier, 2. deutschem Weizenmehl ohne Eier, 3. deutschem Weizenmehl 500 g + 1 Ei mittlerer Grösse (52 g), 4. desgl. + 2 Eier, 5. desgl. + 3 Eier, 6. desgl. + 6 Eier. Die Ergebnisse waren folgende:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Feuchtigkeit (100 % C.) .	9,88 %	9,56 %	9,78 %	10,10	9,89 %	9,91 %
Asche (nach Abzug d. Chloride)	0,48 „	0,51 „	0,55 „	0,61 „	0,76 „	0,94 „
Gesammtphosphorsäure . .	0,22 „	0,15 „	0,24 „	0,30 „	0,33 „	0,42 „
Stickstoff (Kjeldahl) . . .	1,76 „	1,45 „	1,55 „	1,93 „	2,12 „	2,43 „
Proteïnstoffe	11,00 „	9,06 „	9,69 „	12,06 „	13,25 „	14,20 „
Fett (Aetherextract) . .	0,22 „	0,32 „	1,02 „	2,54 „	3,30 „	5,80 „

Sieht man von Probe I, die als aus fremdem Mehle hergestellt, besonders beurtheilt werden muss, ab, so folgt aus diesen Resultaten die Bedeutung der Menge des Fettes, Proteïns, der chloridfreien Asche und Gesammtphosphorsäure für die Beurtheilung des Eigehalts von Nudeln.

Früchte und Fruchtsäfte.

Ueber künstliche Färbung von Orangen; von Pum und K. Micko[2]). Durch eine Reihe von Versuchen, welche durch farbige Abbildungen erläutert werden, haben die Verff. die weitverbreitete Ansicht widerlegt, dass es möglich sei, gewöhnlichen Orangen durch Einspritzung von Farbstofflösungen das Aussehen von Blutorangen zu verleihen, Der ganze innere Bau der Orangen macht eine Färbung, welche wirklich zu Täuschungen Veranlassung geben könnte, vollständig unmöglich, höchstens könnte man die Fruchtschaale auf diese Weise künstlich färben, um der Orange äusserlich eine rothe Färbung zu verleihen und damit den Anschein zu erwecken, dass dem Käufer eine Blutorange geboten werde. Derartige Färbungen sind aber bei einiger Aufmerksamkeit auch von Laien sofort zu erkennen.

Ueber einen Fehling'sche Lösung reducirenden Körper inFruchtsäften. Aus neutralisirten Fruchtsäften fallen, wie Rud. Aderhold[3]) mittheilt, auf Zusatz von relativ wenig Alkohol Pektinkörper aus, deren wässerige Lösung Fehling'sche Lösung nicht reducirt. Nach Abscheidung derselben fällt jedoch auf weiteren Zusatz von Alkohol ein harzartiger Körper, welcher Fehling'sche Lösung ganz beträchtlich reducirt und in den Fruchtsäften bisher übersehen worden ist. Derselbe konnte in den Fruchtsäften von

1) Ztschr. f. öff. Chem. 1899, S. 396.
2) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- und Genussm. 1900, 729.
3) Centralbl. f. Bact. etc. II 1899, S. 519.

Gurken, Bohnen, Erdbeeren, Heidelbeeren, Kirschen, Stachelbeeren und unreifen Aepfeln nachgewiesen werden, so, dass er sich jedenfalls in allerhand Früchten vorfinden wird. Er scheint zuweilen in relativ grossen Mengen vorhanden zu sein und kann dann Täuschungen über den wahren Zuckergehalt eines Fruchtsaftes veranlassen. In unreifen Früchten scheint er in grösserer Menge vorhanden zu sein als in reifen. In 100 cc eines Gurkensaftes wurden 1,366 dieses Körpers neben nur 0,677 g Zucker gefunden. Nicht weiter gereinigt sieht der Körper gelb bis gelbbraun aus, ist harzartig klebrig, sehr leicht löslich in Wasser, ist durch Alkohol wieder fällbar, schmeckt nicht süss, sondern etwas kratzend scharf. Der Körper verliert seine Reductionsfähigkeit gegenüber Fehling'scher Lösung, behält aber seine Wasserlöslichkeit, wenn seine wässrige Lösung auf dem Wasserbade abgedunstet und der Rückstand mehrere Stunden auf dem kochenden Wasserbade getrocknet wird.

Einige Reactionen auf Farbstoffe; von W. P. H. van den Driessen-Mareeuw[1]). Die Einwirkung von Alkalien, Säuren, basischem Bleiacetat auf die Farbstoffe von Himbeeren, Klatschrosen, Kirschen, Heidelbeeren und rothen Rüben, welche Spaeth studirte, hat Verf. nachgeprüft und gefunden, dass die Farbe der Niederschläge und Filtrate der Reaction mit basischem Bleiacetat nicht mit den Versuchen Spaeths übereinstimmt. Verf. geht aus von einer Normalflüssigkeit, welche bereitet wird aus 1 Theil künstlichen Himbeerroths in 2500 Theilen Wasser. Auf kolorimetrischem Wege werden nun alle Farbstofflösungen der Normalflüssigkeit an Farbe gleich gemacht, und zwar durch Zusatz von einigen Tropfen Essigsäure und weiter durch Verdünnen mit Wasser Als Alkalireagens dient eine 10%ige Auflösung von Natriumhydroxyd, es wird davon soviel zugesetzt, dass die Flüssigkeit schwach alkalisch reagirt; als Säure dienen 25%ige Salzsäure, 50%ige Salpetersäure, 30%ige Essigsäure, von denen 2 Tropfen zu 10 cc Flüssigkeit zugefügt werden. Von basischem und neutralem Bleiacetat wird zu 10 cc der Farbeflüssigkeit so lange zugesetzt, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Für die Reaction mit Alaun und Natriumcarbonat werden 10 cc der Farbeflüssigkeit mit 10 cc 10%iger Alaunlösung geschüttelt und soviel 10%ige Sodalösung zugefügt, dass die Reaction schwach alkalisch ist. Bei der Reaction mit Zink und Essigsäure wird überschüssiges Zink gebraucht; wenn die Farbe verschwunden ist, wird durch Zusatz von 1 Tropfen 50%iger Salpetersäure versucht, ob die Farbe nicht zurückkehrt. Von einer gesättigten Natriumhyposulfitlösung werden 5cc zu 10 cc der Farbeflüssigkeit gefügt; bei der Reaction mit Eisenchlorid und Zinnchlorür werden zu 10 cc der Farbeflüssigkeit 2 Tropfen vom Reagens gesetzt. Die Ausschüttelung geschieht aus saurer wie alkalischer Lösung. Die Ergebnisse der Untersuchung sind in einer Tabelle zusammengestellt.

1) Nederl. Tijdschr. voor Pharm. Chemie en Toxical., Septbr. 1900.

Farbstoff von	NH_3	Na_2CO_3	NaOH	HCl	HNO_3	CH_3COOH	Plumb. acet. bas.	Plumb. acet. neutr.	Alaun mit Na_2CO_3
Künstl. Himbeerroth	Unverändert	Unverändert	Unverändert	Roth	Roth	Roth	Kein Niederschlag	Kein Niederschlag	Niederschl. roth, Filtrat roth
Fruct. Rub. Id.	Blauviolett	Blauviolett	Blauviolett	Rothviolett	Rothviolett	Roth violett	Niederschlag blaugrau,[1]) Filtrat farblos	Niederschl blau, Filtrat blau	Niederschl. violett, Filtrat farblos
Petala Rhoeados	Blau	Blauviolett	Blauviolett	Himbeerroth	Himbeerroth	Himbeerroth	Niederschl. grün[2]), Filtrat farblos	Kein Niederschl. Filtrat roth	Niederschlag violettfrb., Filtr. schwach roth
Fructus Cerasi acidae	Grün	Grün	Grün	Roth	Roth	Roth	Niederschlag grün,[3]) Filtrat grün	Niederschl. blau, Filtrat blau	Niederschl. violett Filtrat farblos
Fruct. Fragariae	Rothbraun	Rothbraun	Rothbraun	„	„	„	Niederschlag graugrün Filtrat farblos	Niederschl. rosa, Filtrat farblos	Niederschl. rosa, Filtrat farblos
Fructus Myrtilli	Braun	Braun	Braun	„	„	„	Niederschl. grün, Filtrat farblos[4])	Niederschl. grün, Filtrat farblos	Niederschl. grau Filtrat farblos
Fructus Ribis nigrae	Gelbgrün	Gelbgrün	Gelbgrün	„	„	„	Niederschl. grün Filtrat farblos[5])	Niederschl. blau Filtrat farblos	Niederschl. violettfarb., Filtrat farblos
Fructus Sambuci	Dunkelgrün	Dunkelgrün	Dunkelgrün	„	„	„	Niederschl. grün Filtrat grün	Niederschl. blau Filtrat blau	Niederschl. blassgrau, Filtr. farbl.
Radix Betae vulgaris	Gelb	Gelb	Gelb	„	„	„	Niederschl. roth Filtrat farblos[6])	Niederschl. roth Filtrat gelb	Niederschl. rosa Filtrat roth
Flores Althaeae roseae	Grün	Grün	Grüngelb	„	„	„	Niederschl. grün, Filtrat grün	Kein Niederschl. Filtrat grün	Niederschlag grün Filtrat farblos
Flores Alth. ros. rubr.	„	„	Grün	„	„	Rothviolett	Niederschl. grün, Filtrat farblos	Niederschl. grün Filtrat farblos	„

Bei Spaeth: 1) Niederschlag blaugrau, Filtrat blaugrau, 2) Braungrau. 3) Niederschlag blaugrau, Filtrat bläulich. 4) Niederschlag dunkelblaugrün, Filtrat grün. 5) Niederschlag blaugrau. 6) Niederschlag orangeroth.

Farbstoff von:	Zinkpulver	Zinkpulver und Essigsäure	$FeCl_3$	$SnCl_2$	$NaHSO_3$ und Essigsäure	Ausgeschüttelt mit Benzol, Chloroform, Essigäther	Ausgeschüttelt mit Amylalkohol
Künstl. Himbeerroth	Unverändert	Entfärbt, durch HNO_3 nicht zurückgefärbt	Unverändert	Langsam entfärbt	Nicht entfärbt	Unlöslich	Löslich
Fruct. Rub. Id.	Entfärbt mit HNO_3 roth	Entfärbt, mit HNO_3 roth	Rothbraun	Purpur	Entfärbt	„	Unlöslich
Petala Rhoeados	„	„	Braungelb	Himmbeerroth	„	„	Löslich
Fruct. Cerasi acidae	„	„	Gelbbraun	Purpur	„	„	Unlöslich
Fruct. Fragariae	„	„	Braungelb	Orange	„	„	Löslich
Fructus Myrtilli	„	„	Braunschwarz	Kirschroth	Nicht entfärbt	„	Unlöslich
Fructus Ribis nigrae	„	„	Purpur	Violett	Entfärbt	„	Löslich
Fructus Sambuci	„	„	Dunkelviolett	Purpur	Nicht entfärbt	„	Unlöslich
Radix Betae vulgaris	Entfärbt, mit HNO_3 farblos	Entfärbt, mit HNO_3 farblos	Grünschwarz	Schwach roth	Gelbbraun	„	„
Flores Althaeae roseae	Grün, mit HNO_3 roth	Entfärbt, mit HNO_3 roth	Braun	Violett	Entfärbt	„	„
Flores Alth. ros. rubr.	„	Violett, mit HNO_3 roth	Braunroth	„	„	„	Löslich

Nachweis von Theerfarbstoffen in Fruchtproducten. Für den Nachweis von Theerfarbstoffen in Fruchtmarmeladen, Sirupen usw. lassen sich nach L. Winton dieselben Methoden anwenden, wie sie zur Untersuchung des Weins gebraucht werden. Der bequemste Nachweis ist der Färbeversuch von Arata, der durch Kochen der wässrigen Lösung mit etwas Kaliumbisulfit und mit einem Stückchen weisser Wolle ausgeführt wird. Bei Gegenwart von künstlichen Farbstoffen wird die Wolle intensiv gefärbt, und diese Färbung ist beständig gegen Ammoniak oder wird wenigstens durch Waschen wieder hergestellt, wenn sie durch Ammoniak verschwindet. Die genaue Art des Farbstoffes lässt sich auf diese Weise allerdings meist nicht angeben[1]).

Nachweis von Kirschsaft im Himbeersafte; von O. Langkopf[2]). Kirschsaft enthält, da die zerstossenen Kerne vor der Gährung nicht entfernt werden, stets geringe Mengen von Blausäure, die durch Kupfersulfat und Guajakharzlösung zu erkennen sind. Um Kirschsaft im Himbeersafte nachzuweisen, destillirt man von 50 bis 100 cc Himbeersaft einige Kubikcentimeter ab, indem das Destillationsrohr in eine Kupfersulfatlösung 1 : 10000 taucht, die mit einem Tropfen Guajakharzlösung versetzt ist. Die geringste Spur Blausäure färbt das Reagenz blau. Die Blaufärbung lässt sich besser beobachten, wenn man die durch die Guajakharztinctur getrübte Kupfersulfatlösung durch etwas Alkohol aufhellt. Verf. konnte auf diese Weise noch 5 % Kirschsaft im Himbeersafte nachweisen.

Nach W. Kaupitz[3]) ist das Nichteintreten der Guajakreaktion kein Beweis für die Abwesenheit von Kirschsaft, da letzterer auch mit Ausschluss der Kerne hergestellt sein kann. Durch die Farbenreaction mit Ammoniak und Natronlauge liess sich Kirschsaft in Mengen von unter 1 Procent noch nachweisen, wenn man den mit Zuckersaft bis zur Blassrosafärbung verdünnten Himbeersaft mit dem Reagens überschichtet. An der Berührungsstelle entsteht dann eine grüne Zone.

In einen 1 Jahr alten *Himbeersaft* beobachtete W. Kaupitz[4]) einen krustenartigen Bodensatz, welcher die Reactionen des Weinsteins gab dessen Anwesenheit im Himbeersaft bisher nicht beobachtet wurde. Gleichzeitig hatte sich der Farbstoff des Himbeersaftes zum grossen Theil ausgeschieden, sodass der filtrirte Saft mehr gelb als roth aussah. Verf. empfiehlt deshalb den Himbeersaft nicht zu lange lagern zu lassen

Ueber den Nachweis von Salicylsäure bei Gegenwart von Citronensäure; von O. Langkopf[5]). Bei der Untersuchung von Citronensäften fand Verf., dass die Salicylsäure mit Eisenchlorid bei Gegenwart von Citronensäure und deren Salze, sowie Weinsäure und deren Salze nicht reagirte, die Violettfärbung tritt nicht ein.

1) Journ. Americ. Soc.; Chem. Centralbl. 1900, II, 14.
2) Pharm. Centralh. 1900, S. 421. 3) ebenda 665. 4) ebenda 347.
5) ebenda 335.

Man muss daher den Citronensaft mit einem Gemisch gleicher Volume Aether und Petroläther ausschütteln und in dem Verdunstungsrückstande die Salicylsäure nachweisen. Reiner Aether ist nicht brauchbar, da in demselben Citronensäure löslich ist. Die Untersuchung einiger Citronensäfte führte zu folgenden Ergebnissen:

	Garantiert naturreiner Citronensaft	Selbst gepresster Saft aus reifen Früchten	Handelsware aus unreifen Früchten
Spec. Gew. . . .	1,028	1,0434	1,03—1,035
Citronensäure . .	7,63 %	8,274 %	6—7 %
Alkohol	2,16 Vol.-%	—	5—6 Vol.-%
Zucker	—	2,5 %	—
Salicylsäure . . .	0,1 %	—	—

Frischer Citronensaft geht nach einiger Zeit in Gährung über und enthält danach Alkohol. Die Probe I gab aber auch mit Chlorbaryum und Ammoniumoxalat starke Niederschläge und mit Silbernitrat eine schwache Trübung; sie ist also wohl nur eine Lösung von Citronensäure in Brunnenwasser, der eine spirituöse Lösung von Salicylsäure hinzugefügt worden ist.

Nach Conrady[1]) ist die Ausschüttelung mit Petroläther-Aether überflüssig. Der Nachweis mit Eisenchlorid kann auf die gewöhnliche Weise sehr schön geführt werden, wenn man einen Tropfen Salpetersäure oder etwas Wasserstoffsuperoxyd zusetzt. Die Reaction ist eine specifische Ferrisalzreaction, und kann das Eisenchlorid durch ein beliebiges Ferrisalz ersetzt werden. Das Versagen der Reaction bei Anwesenheit von Citronen- oder Weinsäure dürfte nach Ansicht des Verf. auf die Bildung eines Doppelsalzes zurückzuführen sein, worin das Eisen als Ferroverbindung vorliegt. Die Oxydation durch Wasserstoffsuperoxyd oder Salpetersäure liefert wieder Ferrisalz.

Auf die Bemerkung Conradys, dass in gewissen Grenzen Oxydationsmittel, wie Salpetersäure und Wasserstoffsuperoxyd die Salicylsäure-Eisenchloridreaction da hervorrufen, wo sie, wie z. B. durch Citronensäure aufgehoben wird, erwidert Langkopf[2]), dass Salpetersäure und Wasserstoffsuperoxyd als „Oxydationsmittel" daran keinen Antheil haben. Bei der Einwirkung von Citronensäure auf Eisenchlorid bildet sich Ferricitrat, und dieses ist der Grund, weshalb die Salicylsäurereaction nicht eintritt. Verhindert man nun die Bindung von Ferricitrat durch Zusatz einer stärkeren Säure, so tritt die Salicylsäurereaction ein, allerdings darf nicht so viel Säure zugesetzt werden, dass die Bildung von Ferrisalicylat aufgehoben wird. Ebenso wie Salpetersäure wirken verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure. Wasserstoffsuperoxyd enthält immer geringe Mengen freier Säure und diesen ist die Wirkung bei der in Frage kommenden Reaction zuzuschreiben.

1) Apoth. Ztg. 1900, No. 49. 2) Pharm. Centralh. 1900, S. 464.

Letzterer Ansicht ist auch E. Gerock[1]). Nach ihm ist ferner die violette Verbindung, welche immer als salicylsaures Eisenoxyd angesprochen wird, als Ferrisalicylsäure zu bezeichnen und ist zu denken als ein condensirtes Molecül, in dem Salicylsäurereste durch dreiwertiges Eisen vermittelst Substitution von Wasserstoff der Hydroxylgruppen verbunden sind. Es ist zwar bis jetzt nicht gelungen, solche Verbindungen rein darzustellen, ebensowenig gut charakterisirte Derivate; Salze derselben entstehen aber mit rothgelber Farbe, z. B. wenn Salicylate der Alkalien und Erdalkalien mit Eisenhydroxyd digerirt werden, u. s. w. Aehnliche Verhältnisse walten bei allen Oxysäuren ob, denn es ist eine bekannte Eigenschaft des Eisens und einer ganzen Reihe von Metallen, mit Leichtigkeit Wasserstoff in Hydroxylgruppen zu ersetzen. Sind demnach die Verhältnisse so, dass das Eisen sich in festerer Weise in Hydroxylgruppen anderer Säuren begeben kann — und so verhalten sich eben Citronensäure, Weinsäure u. s. w. — so ist die Möglichkeit nicht mehr vorhanden, dass sich die violette entsprechende Salicylsäureverbindung bilden resp. halten kann. A. Klett[2]) wies darauf hin, dass die Methode von Jorissen zum Nachweis von Salicylsäure in Bier sich auch für den Nachweis der Säure in Citronensaft eignet. Es werden 10 cc der zu untersuchenden Lösung mit 4 Tropfen einer 10 %igen Kalium- oder Natriumnitritlösung, 4 Tropfen Essigsäure, sowie 1 Tropfen 10 %iger Kupfersulfatlösung versetzt und das Gemisch zum Sieden erhitzt; bei Gegenwart von Salicylsäure entsteht eine blutrothe Färbung.

Nachweis von Gelatine und Hausenblase in Nahrungsmitteln. Bisher war man beim Nachweis von Gelatine in Fruchtsäften, Gelées und Marmeladen auf zwei Methoden angewiesen, das Verfahren von Böhmer[3]), welches die Gegenwart von Gelatine durch den erhöhten Stickstoffgehalt des in einer concentrirten Lösung des Gelées mit der zehnfachen Menge absoluten Alcohols erhaltenen Niederschlages ermittelt, und die Methode von Beckmann, die auf dem Umstande beruht, dass Gelatine beim Eindunsten mit Formaldehyd in eine in Wasser unlösliche Substanz übergeführt wird. Genauer und einfacher soll indessen der Nachweis von Gelatine nach folgender von O. Henzold[3]) vorgeschlagener Methode gelingen:

Die Fruchtgelées werden mit Wasser verdünnt und aufgekocht, um die Gelatine in Lösung zu bringen. Die heisse Lösung wird nöthigenfalls filtrirt und ein Theil derselben in einem Reagensglase mit Kaliumbichromat 1:10 im Ueberschuss versetzt, aufgekocht und sofort wieder durch Einstellen in kaltes Wasser abgekühlt. Zu der erkalteten Lösung gibt man 2—3 Tropfen concentrirte Schwefelsäure, wobei darauf zu achten ist, ja nicht mehr zuzusetzen, da sonst der entstandene Niederschlag wieder in Lösung geht. Der Anfangs weisse, sehr feinflockige Niederschlag ballt sich nach einiger Zeit zusammen und setzt sich am Boden des Gefässes ab. Die Concentration der Lösung ist gleichgültig, da die Reaction sowohl bei star-

1) Pharm. Centralh. 1900, S. 453. 2) ebenda S. 452.
3) Ztsch. f. öff. Chem. 1900, No. 15.

ker Verdünnung, als auch bei starker Concentration gleich scharf auftritt. Sämmtliche von Pflanzen stammende Gallertstoffe, wie z. B. Agar-Agar, Isländisch Moos und Carragheen verhalten sich gegen diese Reaction indifferent; es ist somit eine Methode gegeben, die Gelatine schnell und sicher qualitativ ermitteln zu können.

Zucker und andere Süssstoffe.

Die Wägung des bei der gewichtsanalytischen Zuckerbestimmung abgeschiedenen Kupferoxyduls als Kupferoxyd hatte Farnsteiner[1]) vorgeschlagen. Bolm[2]) hat neuerdings bei zahlreichen Zuckerbestimmungen in Weinen verschiedenster Art gefunden, dass die aus dem Kupferoxyd berechnete Menge Kupfer mit der übereinstimmte, welche man bei der Reduction des Oxydes zu metallischem Kupfer erhielt, wenn man das gefundene Kupferoxyd mit dem Factor 0,739 (Cu = 63,6; O = 16) auf Kupfer umrechnet. Zur Filtration benutzte B. ein Asbeströhrchen; oxydirt wurde durch Erhitzen unter Durchleiten von Luft aus einem Aspirator, dessen Luftstrom durch Chlorcalcium getrocknet und dann behufs Regulirung durch concentrirte Schwefelsäure geleitet wurde. Die Oxydation war beendet, wenn man bei mässiger Hitze, so dass der Asbest oben zum Glühen kam, unter zeitweiligem Drehen (alle 2 Minuten) des Röhrchens etwa 1 Liter Luft durchleitete.

Eine Tabelle zur Berechnung des direct gewogenen Kupferoxyduls auf Zucker hat J. Katz[3]) zusammengestellt. Die direkte Wägung des getrockneten Kupferoxyduls vereinfacht die Bestimmung des Zuckers erheblich und dürfte in allen Fällen zu empfehlen sein wo es nicht auf absolute Genauigkeit ankommt. Wir geben die Tabelle, welche nach der in „Fresenius Anleitung zur quantitativen Analyse II. Bd., p. 597“ befindlichen berechnet ist nachstehend wieder:

Cu_2O	Zucker	Cu_2O	Zucker	Cu_2O	Zucker	Cu_2O	Zucker	Cu_2O	Zucker	Cu_2O	Zucker	Cu_2O	Zucker	Cu_2O	Zucker	Cu_2O	Zucker
10	5,5	21	10,4	32	15,2	43	20,1	54	24,9	65	29,7	76	34,6	87	39,5	98	44,4
11	6,0	22	10,8	33	15,7	44	20,5	55	25,4	66	30,1	77	35,0	88	39,9	99	44,9
12	6,5	23	11,2	34	16,1	45	20,9	56	25,8	67	30,6	78	35,5	89	40,4	100	45,3
13	6,9	24	11,6	35	16,6	46	21,4	57	26,2	68	31,0	79	35,9	90	40,8	101	45,8
14	7,3	25	12,1	36	17,0	47	21,8	58	26,7	69	31,5	80	36,4	91	41,3	102	46,2
15	7,8	26	12,6	37	17,5	48	22,3	59	27,1	70	31,9	81	36,8	92	41,7	103	46,7
16	8,2	27	13,0	38	17,9	49	22,7	60	27,5	71	32,4	82	37,3	93	42,2	104	47,1
17	8,6	28	13,5	39	18,4	50	23,1	61	28,0	72	32,8	83	37,7	94	42,6	105	47,6
18	9,0	29	13,9	40	18,8	51	23,6	62	28,4	73	33,3	84	38,1	95	43,1	106	48,0
19	9,5	30	14,4	41	19,2	52	24,0	63	28,8	74	33,7	85	38,6	96	43,5	107	48,5
20	9,9	31	14,8	42	19,7	53	24,5	64	29,3	75	34,1	86	39,0	97	44,0	108	48,9

1) Forschb. 1895, 2. S. 235.
2) Ztschr. f. Untersuch. d. Nahr- u. Genussm. 1899, S. 689.
3) Pharm. Ztg. 1900, 84

Cu_2O	Zucker	Cu_2O	Zucker	Cu_2O	Zucker	Cu_2O	Zucker	Cu_2O	Zucker	Cu_2O	Zucker	Cu_2O	Zucker	Cu_2O	Zucker
109	49,4	161	72,9	213	96,9	265	121,4	317	146,4	369	171,9	421	198,0	473	224,6
110	49,8	162	73.4	214	97.4	266	121,9	318	146,9	370	172.4	422	198,5	474	225,1
111	50,3	163	73,8	215	97,8	267	122,4	319	147,4	371	172,9	423	199,0	475	225,7
112	50,7	164	74,3	216	98,3	268	122,9	320	147,9	372	173,4	424	199,5	476	226,2
113	51,2	165	74,7	217	98,8	269	123,3	321	148,4	373	173,9	425	200,0	477	226,7
114	51,6	166	75,2	218	99,2	270	123,8	322	148,9	374	174,3	426	200,5	478	227,2
115	52,1	167	75,6	219	99,7	271	124,3	323	149,4	375	174,8	427	201,0	479	227,7
116	52,5	168	76,1	220	100,2	272	124,8	324	149,8	376	175,3	428	201,5	480	228,2
117	52,9	169	76,6	221	100,6	273	125,2	325	150,3	377	175,8	429	202,0	481	228,8
118	53,4	170	77,0	222	101,1	274	125,7	326	150,8	378	176.3	430	202,5	482	229,3
119	53,8	171	77,5	223	101,6	275	126.2	327	151,3	379	176,8	431	203,1	483	229,8
120	54,3	172	77,9	224	102,0	276	126,7	328	151,8	380	177,3	432	203,6	484	230,3
121	54,7	173	78,4	225	102,5	277	127,1	329	152,3	381	177,8	433	204,1	485	230,9
122	55,2	174	78,9	226	103,0	278	127,6	330	152,8	382	178,3	434	204,6	486	231,4
123	55,6	175	79,3	227	103,5	279	128,1	331	153,3	383	178,8	435	205,1	487	231,9
124	56,1	176	79,8	228	103,9	280	128,6	332	153,8	384	179,3	436	205,6	488	232,4
125	56,5	177	80,2	229	104,4	281	129,0	333	154,2	385	179,8	437	206,1	489	233,0
126	57,0	178	80,7	230	104,9	282	129,5	334	154,7	386	180,3	438	206,6	490	233,5
127	57,4	179	81,2	231	105,4	283	130,0	335	155,2	387	180,8	439	207,1	491	234,0
128	57,9	180	81,7	232	105,8	284	130,5	336	155,7	388	181,3	440	207,7	492	234,5
129	58,4	181	82,1	233	106,3	285	130.9	337	156,2	389	181,8	441	208,2	493	235,0
130	58,8	182	82,6	234	106,8	286	131,4	338	156,7	390	182,3	442	208,7	494	235,5
131	59,3	183	83,1	235	107,2	287	131,9	339	157,2	391	182,8	443	209,2	495	236,0
132	59,7	184	83,5	236	107,7	288	132,4	340	157,7	392	183,3	444	209,7	496	236,6
133	60,2	185	83,9	237	108,2	289	132,8	341	158,2	393	183,8	445	210,2	497	237,1
134	60,6	186	84,4	238	108,6	290	133,3	342	158.6	394	184.3	446	210,7	498	237,6
135	61,1	187	84,9	239	109,1	291	133,8	343	159,1	395	184,8	447	211,3	499	238,2
136	61,6	188	85,3	240	109,6	292	134,3	344	159,6	396	185,3	448	211,8	500	238,7
137	62,0	189	85,8	241	110,0	293	134,8	345	160,1	397	185,8	449	212,3	501	239,2
138	62,4	190	86,3	242	110,5	294	135,2	346	160,6	398	186,3	450	212,8	502	239,7
139	62,9	191	86,8	243	111,0	295	135,7	347	161,1	399	186,9	451	213,3	503	240,3
140	63,4	192	87,2	244	111,5	296	136,2	348	161,6	400	187,4	452	213,8	504	240,8
141	63,8	193	87,7	245	111,9	297	136,7	349	162,1	401	187,9	453	214,3	505	241,3
142	64,3	194	88,1	246	112,4	298	137,2	350	162,6	402	188,4	454	214,8	506	241,8
143	64,8	195	88,6	247	112,9	299	137,6	351	163,0	403	188,9	455	215,4	507	242,4
144	65,2	196	89,1	248	113,4	300	138,1	352	163,5	404	189,4	456	215,9	508	243,0
145	65,6	197	89,5	249	113,8	301	138,6	353	164,0	405	189,9	457	216,4	509	243,5
146	66,1	198	90,0	250	114,3	302	139,1	354	164,5	406	190.4	458	216,9	510	244,0
147	66,5	199	90,4	251	114,8	303	139,6	355	165,0	407	190,9	459	217,4	511	244,6
148	67,0	200	90,9	252	115,2	304	140,1	356	165,5	408	191,4	460	217,9	512	245,1
149	67,4	201	91,3	253	115,7	305	140,6	357	166,0	409	191,9	461	218,4	513	245,6
150	67,9	202	91,8	254	116,2	306	141,0	358	166,5	410	192.4	462	218,9	514	246,1
151	68,3	203	92,3	255	116,6	307	141,5	359	167,0	411	192,9	463	219,5	515	246,6
152	68,8	204	92,7	256	117,1	308	142,0	360	167,5	412	193,4	464	220,0	516	247,1
153	69,3	205	93,2	257	117,6	309	142,5	361	167,9	413	193,9	465	220,5	517	247,6
154	69,7	206	93,7	258	118,0	310	143,0	362	168,4	414	194,4	466	221,0	518	248,2
155	70,2	207	94,1	259	118,5	311	143,5	363	168,9	415	194,9	467	221,5	519	248,7
156	70,6	208	94,6	260	119,0	312	144,0	364	169,4	416	195,4	468	222,0	520	249,2
157	71,1	209	95,1	261	119,5	313	144,5	365	169,9	417	196,0	469	222,5	521	249,8
158	71,5	210	95,5	262	120,0	314	145,0	366	170.4	418	196,5	470	223,1	522	250,3
159	72,0	211	96,0	263	120.4	315	145,4	367	170,9	419	197,0	471	223,6	—	—
160	72,4	212	96,5	264	120,9	316	145,9	368	171,4	420	197,5	472	224,1	—	—

Ueber die Abhängigkeit der specifischen Drehung des Zuckers von der Temperatur; von Otto Schönrock[1]).

Instruction des österreichischen Finanzministeriums zur Feststellung des Rohrzuckergehaltes in rohrzuckerhaltigen Waaren[2]).

Stärkezucker für Nahrungsmittel. Darüber ob Stärkesyrup für die Bereitung von Nahrungsmitteln unbeschränkt zuzulassen sei, äusserte sich König[3]) in verneinendem Sinne. Er ist der Ansicht, dass bei allen mit bestimmten Namen belegten Zuckerwaaren, bei denen man Rohrzucker voraussetzt oder vorauszusetzen gewöhnt ist, unbedingt der Angabenzwang des Stärkesyrups verlangt werden muss, aus folgenden Gründen: Stärkezucker wie Stärkesyrup ist im Handel wesentlich billiger, besitzt aber eine drei- bis viermal geringere Süsskraft als Rohrzucker. Der Stärkesyrup begünstigt bei den Fruchtsäften die Anwendung einer möglichst geringen Menge des eigentlich werthvollen Antheil des Fruchtsaftes selbst. Durch Zusatz von Stärkezucker und Rohrzucker wird das „kalte Mischen" gestattet, wodurch ein späteres Auskrystallisiren des Rohrzuckers verhindert wird. Die Anwendung des Stärkesyrups bei den Fruchtsäften lässt ferner die Verwendung einer geringeren Stoffmenge zu, um eine gleiche Dickflüssigkeit eines Fruchtsaftes zu erhalten, da Rohrzucker und Stärkesyruplösungen von gleichem Trockensubstanzgehalt eine sehr verschiedene Dicke und Zähflüssigkeit haben. Der Gehalt des Dextrins bedingt dieselbe, sodass eine mit Stärkesyrup oder Stärkezucker hergestellte Waare von niedrigerem Gehalt an Trockensubstanz das äussere Ansehen einer gehaltreicheren, rohrzuckerhaltigen Waare besitzt. Zum Schluss ist eine Gleichstellung oder gar Bevorzugung des Stärkezuckers ungerechtfertigt, da die Herstellung des Rohrzuckers mit einer erheblicheren Steuer belastet ist als Stärkezucker.

Ueber einen Gehalt des Stärkezuckersyrups an schwefliger Säure berichtete H. Kreis[4]). Er fand, dass ein Kunsthonig in 100 g Substanz 27 mg schweflige Säure enthielt. Bei weiterer Verfolgung des Falles ergab sich, dass der zur Fabrikation verwendete Stärkezuckersyrup amerikanischen Ursprungs in 100 g 70 mg schweflige Säure enthielt. Daraufhin wurden aus verschiedenen Conditoreien neun Proben Stärkezuckersyrup entnommen, von denen nur ein Muster frei von schwefliger Säure war und aus Deutschland stammte, während die anderen amerikanischer Herkunft waren. Ausführliche Untersuchungen zeigten, dass amerikanische Syrupe stets schweflige Säure, wahrscheinlich als Natriumbisulfit in wechselnden Mengen bis zu 157 mg pro 100 g enthielten, während deutsche Waare durchgängig frei davon war.

Ueber eine neue Bestimmungsart des Wassers in Syrupen und ähn-

---

1) Ztschr. d. Vereins deutsch. Rübenzucker-Ind. 1900, 413; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1900, 695.

2) Oesterr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landw. 1899, 535.

3) Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1900, 217—231.

4) Chem. Ztg. 1900, 480.

lichen Producten; von Oskar Molenda[1]). Verf. will zur Bestimmung des Wassers Calciumcarbid verwenden, indem er die entwickelte Menge des Acetylens misst.

Analyse von „Golden Syrup"; von R. Bodmer, Norman Leonard und H. M. Smith[2]); von Norman Leonard[3]).

Bemerkungen über die Analyse einiger Zuckersyrupe; von Alex K. Miller und J. P. Potts[4]).

Syrup oder „Golden Syrup"; von E. W. T. Jones[5]).

Analyse eines Syrups und eines sogenannten „Golden Syrups; von Charles George Matthews und A. Hyde Parker[6]).

Ueber den Nachweis von Kunsthonig hat sich das kaiserliche Gesundheitsamt in einer Denkschrift, welche der Vertreter des Reichsamts des Innern bei der Berathung einer Petition um Erlass eines Honiggesetzes citirte, einem Bericht aus der Petitionscommission des Reichstags zufolge dahin geäussert:

Der von der Biene im Honigmagen aus dem Rohrzucker der Blüthen erzeugte Invertzucker unterscheidet sich in Nichts von dem Product, welches durch Spaltung des Rohrzuckers durch Säuren technisch in grossem Maassstabe hergestellt wird. Zwar findet sich im Honig meist eine etwas grössere Menge an Fruchtzucker wie an Traubenzucker, wodurch die Linksdrehung des Honigs bedingt wird; es kommen aber auch unzweifelhaft reine Naturhonige vor, welche rechtsdrehend sind, so dass sich darauf eine Beurtheilung nicht gründen lässt. Wird der künstlich hergestellte Invertzucker auf die richtige Concentration gebracht und in entsprechender Form mit einigen Hauptbestandtheilen des natürlichen Honigs, wie Mineralstoffen, organischen Säuren, Wachstheilchen, Farbstoff, Pflanzengummi — ja sogar Pollenkörner sind im künstlichen Honig aufgefunden worden — versetzt oder auch mit einer gewissen Menge von reinem Honig vermischt, so wird ein solches als „Honig" vertriebene Product bei der Analyse sich nicht wesentlich von dem Naturhonig unterscheiden.

Das Gesetz über den Verkehr mit künstlichen Süssstoffen vom 6. Juli 1898; von F. Filsinger[7]).

Zur Handhabung des Gesetzes betr. den Verkehr mit künstlichen Süssstoffen vom 6. Juli 1898; von C. A. Neufeld[8]). Vortrag, gehalten auf der 19. Jahresversammlung der freien Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie zu Bamberg.

Die Unschädlichkeit des Saccharins als Genussmittel ergibt sich aus Untersuchungen von L. Nencki[9]), welche die Frage beantworten sollten, ob und in welchem Grade das Saccharin die Verdauung stört bezw. verlangsamt und den Stickstoffumsatz herabsetzt. Es zeigte sich dabei, dass eine Zuckerlösung die Peptonisirung des Eiweiss in grösserem Maasse beeinträchtigt, als eine Saccharinlösung von demselben Süssigkeitsgrade, welcher für das Saccharin nur 250 Mal so gross als für Zucker angenommen wurde. Gewöhnlicher Rheinwein stört die Peptonisirung bedeutend mehr als diejenigen Mengen Saccharin, die gewöhnlich in den Nahrungsmitteln in Betracht kommen.

Der Zusatz von Saccharin zur Brauselimonade ist nach einem Urtheil des Reichsgerichtes nicht ohne Weiteres strafbar. Es müsse festgestellt

1) Oesterr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. u. Landw. 1899, 621.
2) Analyst 1899, 253; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1900, 361.
3) Analyst 1900, 85; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1900, 699.
4) Journ. Soc. Chem. Ind. 1899, 1091; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1900, 362. 5) Analyst 1900, 87. 6) ebenda 89.
7) Ztschr. für öffentl. Chemie 1900, 10.
8) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1900, 746.
9) Farmazeft 1899, 7, 1130 d. Chem. Ztg.

werden, ob das Saccharin dem Fruchtsaft oder der Brauselimonade zugesetzt worden ist[1]).

Nachweis von Saccharin in Nahrungsmitteln. Die bekannte Methode des Saccharinnachweises durch Ausschütteln mit Aether-Petroläther, Schmelzen bezw. Erhitzen des Verdunstungsrückstandes mit Natronlauge und Prüfung auf Salicylsäure kann nach J. de Brévans[2]) zu Trugschlüssen führen, wenn die zu untersuchenden Nahrungsmittel Gerbstoffe oder andere Körper enthalten, welche in geringem Grade in Petroleumäther löslich sind und eine der Salicylsäure ähnliche Reaction mit verdünntem Eisenchlorid geben. Bei verschiedenen Sorten Wein und Bier ist dies beobachtet worden. Man vermeidet jedoch diese Fehlerquelle, wenn man wie folgt verfährt: Die zu prüfende Flüssigkeit oder eine genügend concentrirte Lösung des festen Körpers versetzt man mit überschüssiger concentrirter Eisenchloridlösung, wodurch das Tannin als Eisentannat gefällt wird. Die hierbei frei werdende Salzsäure stumpft man mit Calciumcarbonat bis zur schwach alkalischen Reaction ab, wodurch gleichzeitig das überschüssige Eisen gefällt wird. Dann wird filtrirt und das farblose Filtrat in bekannter Weise auf Saccharin geprüft. Dasselbe gibt dann nur bei Gegenwart des letzteren die Saccharinreaction. War das Filtrat noch nicht farblos, so muss es nochmals mit wenig Eisenchlorid und Calciumcarbonat behandelt werden.

Zum Nachweis von Saccharin dient im städtischen Laboratorium in Paris das wie folgt modificirte Verfahren von Schmitt: Mindestens 200 cc Flüssigkeit werden nach Ansäuern mit Phosphorsäure dreimal mit 35—40 cc eines Gemisches gleicher Teile Aether und Petroläther ausgeschüttelt, die Ausschüttlungen mit Wasser gewaschen, in einer Platinschale verdunstet, 5 bis 6 Tropfen einer reinen Natronlauge zugegeben und über einer kleinen Flamme eines Bunsenbrenners vorsichtig eben zum ruhigen Schmelzen gebracht. Das Ende der Reaction wird durch das Verschwinden der kleinen Glasbläschen angedeutet. Man nimmt mit destillirtem Wasser auf, säuert mit Schwefelsäure an, schüttelt zweimal mit je 30 cc Benzin aus, filtrirt, lässt in einem Porcellanschälchen verdunsten und gibt einen Tropfen sehr verdünnte Eisenchloridlösung (1 : 10000) zu. Bei Anwesenheit von Saccharin entsteht die bekannte violette Färbung mit der aus dem Saccharin gebildeten Salicylsäure[3]).

Quantitative Bestimmung des Saccharins in Getränken. Sofern die zu untersuchende Flüssigkeit frei von Salicylsäure ist, schüttelt Ed. Delle[4]) die entalkoholte, mit Phosphorsäure angesäuerte Flüssigkeit, 50—100 cc, mit Aether oder einem Gemisch von Aether und Petroleumäther vollständig aus, dampft das Extract ein, führt das Saccharin durch sehr vorsichtiges Schmelzen mit

---

1) Zeitschr. f. öffentl. Chem. 1900, 218.
2) L'Union Pharm. 1900, No. 5. 3) Chem. Centralbl. 1900, I, 691.
4) Rev. intern. falsific. 13, 12.

KOH in salicylsaures Kalium über, zersetzt dieses durch Essigsäure, zieht die Salicylsäure mit Benzin aus, wägt und berechnet durch Multiplication mit 0,77 das Saccharin. Die erhaltene Salicylsäure kann auch nach Rémond colorimetrisch durch Vergleich mit Salicylsäurelösung bekannten Gehaltes nach Eisenchloridzusatz bestimmt werden. Man setzt dabei nur so viel Eisenchlorid zu, dass die Salicylsäure gerade gesättigt ist.

Zum *Nachweis von Saccharin neben Salicylsäure* bedient man sich nach E. Riegler[1]) mit Vortheil einer p-Diazonitranilinlösung als Reagens. Zur Darstellung derselben gibt man in einen 250 cc-Kolben 2,5 g p-Nitranilin, 25 cc Wasser und 5 cc concentrirte Schwefelsäure. Ist das Salz gelöst, verdünnt man mit 25 cc Wasser, schüttelt durch und fügt eine Lösung von 1,5 g Natriumnitrit in 20 cc Wasser hinzu. Nach wiederholtem Umschwenken füllt man mit Wasser bis zur Marke auf. Die so erhaltene Lösung von p-Diazonitranilin lässt sich, vor Licht geschützt, sehr lange unzersetzt aufbewahren. — *Nachweis von Saccharin*: Man löst 0,01—0,02 g in etwa 10 cc Wasser, versetzt mit 2 Tropfen einer 10 %igen Natronlauge, bringt in ein etwa 30 cc fassendes, mit Glashahn versehenes Schüttelkölbchen und fügt dann tropfenweise von obigem Reagens hinzu, indem man nach jedem zugefügten Tropfen umschwenkt, bis (nach etwa 10 Tropfen) die grüngelbe Farbe der Flüssigkeit verschwindet. Man gibt nun 10 cc Aether hinzu, schüttelt tüchtig durch, lässt nach Trennung die untere wässrige Schicht durch den Glashahn ablaufen und versetzt die Aetherlösung mit 20—30 Tropfen 10 %iger Natronlauge. Schüttelt man eine halbe Minute ordentlich durch, so trennt sich die Flüssigkeit bald in zwei Schichten, eine untere wässrige, gelbbraun gefärbte, und eine obere, grün gefärbte, ätherische Schicht. Lässt man die wässrige Schicht ablaufen, versetzt die Aetherlösung mit 5 cc Salmiakgeist und schüttelt tüchtig durch, so wird die Aetherlösung entfärbt, während die untere Ammoniaklösung eine blaugrüne Farbe annimmt. — *Nachweis von Salicylsäure:* Verfahren wie vorstehend. Hier ist die untere wässrige Schicht intensiv roth gefärbt, während die obere Aetherlösung ungefärbt bleibt. Lässt man dann die untere, roth gefärbte Schicht ablaufen, versetzt die Aetherlösung mit 5 cc Salmiakgeist und schüttelt tüchtig durch, so erscheint die Aetherlösung farblos, die untere Ammoniaklösung roth gefärbt. — *Gemenge von Saccharin und Salicylsäure:* 0,02—0,03 g Substanz werden behandelt wie vorher. Die obere Aetherlösung erscheint grün gefärbt, die untere, wässrige Schicht roth. Lässt man diese ablaufen, versetzt die Aetherlösung mit 5 cc Salmiakgeist und schüttelt tüchtig durch, so erscheint die Aetherlösung farblos, die untere Ammoniaklösung violett gefärbt. Die violette Farbe wechselt in ihrer Tönung je nach dem Verhältniss, in welchem Saccharin und Salicylsäure vorhanden sind.

---

1) Pharm. Centralh. 1900, No. 38.

Zum Nachweis und zur Bestimmung des Dulcins in Nahrungsmitteln gab J. Bellier[1]) folgende neue Reaction an: Beim Bromiren der wässrigen Lösung scheidet sich ein Bromproduct ab, doch ist diese Reaction für geringe Mengen Dulcin nicht scharf genug. Löst man Dulcin in concentrirter Schwefelsäure, setzt einige Tropfen 30—40%igen Formaldehyds zu und verdünnt mit Wasser, so scheidet sich ein flockiger Niederschlag in fast gleichem Gewicht wie das angewandte Dulcin aus. Bei weniger als 1 mg Dulcin zeigt sich noch deutliche Trübung bei Anwendung von 1 cc concentrirter Schwefelsäure, 1 Tropfen Formaldehyd und 5 cc Wasser. Als Ausschüttlungsflüssigkeit empfiehlt sich Essigäther. Limonaden und mit Wasser verdünnte Syrupe werden alkalisch gemacht und direct ausgeschüttelt. Wein bereitet man durch Zusatz von 2 g Quecksilberacetat zu 200 cc und etwas NH_3, Bier durch Zusatz von 2—3 g Natriumphosphorwolframat und 10—12 Tropfen Schwefelsäure vor, schüttelt dann mit 50 cc Essigäther aus und prüft den Reactionsrückstand mit Schwefelsäureformaldehyd. Entsteht ein deutlicher Niederschlag, so filtrirt man ihn nach 24 Stunden ab, wäscht mit Wasser aus, trocknet und wägt ihn. Entsteht nur eine leichte Trübung, so zieht man die Jorissensche Reaction mit heran, welche noch 0,5 mg Dulcin in 100 cc Flüssigkeit erkennen lässt. Die Methode ist in gleicher Weise auf Zucker- und Backwaaren anwendbar.

Cacao und Chokolade.

Ueber die Fettbestimmung in feinpulverisirten Substanzen, speciell Cacaopräparaten veröffentlichte Welmans[2]) eine sehr ausführliche Arbeit. Er weist darauf hin, dass die grossen Verschiedenheiten in den Angaben über den Fettgehalt dieser Substanzen sehr vielfach auf den Mangel an Uebereinstimmung des Feinheitsgrades, der Zeit und Art der Extraction zurückzuführen sind. Zipperer giebt hierfür in seiner Schrift über Untersuchungen von Cacao und dessen Präparate zwar eine genaue Vorschrift über Cacaomasse oder Chocolade, nicht aber für Bohnen, aus denen sich der Analytiker die Masse erst herstellen muss. Ausserdem ist die Verwendung von Petroläther endgiltig aufgegeben. Zur Vorbereitung von Bohnen verfährt man am besten wie folgt: 20 bis 30 g geschälter Bohnen werden in einem rauhen, auf 50° C. erwärmten Porcellanmörser so lange verrieben, bis man weder mit dem Auge noch zwischen den Fingern gröbere Theilchen bemerkt. Durch das bald eintretende Erweichen der Masse geht die Procedur leichter von Statten. Hierauf giesst man in eine Blechform und kühlt ab, zerreibt die erkaltete Masse auf einer Zuckerreibe und wiederholt die ganze Operation. Dann werden 5 g abgewogen, in einem glatten Mörser mit der gleichen Menge Sand verrieben und quantitativ in die Extractionshülse gebracht,

1) Ann. Chim. appl. 5, 333—37; d. Chem. Centralbl. 1900.
2) Ztschr. f. öff. Chem. 1900, S. 304.

die man sich am besten selbst mit grösster Vorsicht aus bestem schwedischen Filtrirpapier herstellt, da die maschinell hergestellten Hülsen für den äusserst fein vertheilten Cacao zu durchlässig sind. Die „Vereinbarungen" erstreben die Einheitlichkeit durch genaue Definition des „Fettes (Aetherextractes)" und durch die Bestimmung, dass 5 bis 10 g der gemahlenen oder gut gepulverten Substanz bis zur Erschöpfung extrahirt werden sollen. Dies ist aber abhängig ausser von dem Grade der Zerkleinerung, der Extractionsdauer und Menge der zu extrahirenden Substanz auch von der Lagerung der einzelnen Theilchen in der Hülse. Gerade sehr feine, fettreiche Pulver setzen der vollständigen Erschöpfung trotz langandauernder Extraction grossen Widerstand entgegen, indem sich grössere Spalten und Rinnen bilden, durch die der Aether abfliesst, ohne die umliegenden Parthien ganz zu entfetten. Verhindert wird dies theilweise durch das Verreiben mit Sand, Trocknen und wiederholte Extraction. Weiter macht Verf. darauf aufmerksam, dass aus Cacao nur das Fett extrahirt werden kann, welches sich ausserhalb der Zellen befindet Die unverletzte Zellwand ist für Aether, Petroläther und ähnliche Lösungsmittel nicht durchdringbar. Infolgedessen musste auch das Fett durch einfaches Schütteln mit Aether zu extrahiren sein, wenn es gelang die Aetherfettlösung schnell und verlustlos klar zu erhalten. Dies kann man durch Schütteln mit gleichen Theilen Wasser erreichen. Welmans verfährt folgendermaassen: 5 g Cacaopulver oder Masse oder 5 bis 10 g Chokolade werden ohne besonders gute Zerkleinerung in einem Scheidetrichter mit 100 cc wassergesättigten Aethers einige Minuten anhaltend geschüttelt, bis keine zusammenhängenden Partikelchen mehr bemerkbar sind, was in spätestens 2 Minuten der Fall ist. Dann fügt man 100 cc äthergesättigten Wassers zu und schüttelt kräftig, bis eine vollständige Emulsion entstanden ist, was auch innerhalb 2 Minuten geschieht. Dann lässt man die Flüssigkeit ruhig stehen, bis sich die beiden Schichten vollständig getrennt haben, was unter normalen Verhältnissen höchstens 24 Stunden dauert. Der pulverförmige Theil des Cacaos schwimmt auf der wässerigen, am Grunde der Aetherschicht. Nur Schaalen, Sand und zugesetzte Stärke finden sich am Grunde des Wassers, welches keine Spur von Fett enthält. Die Aetherschicht ist vollständig klar und genügend, um 25 bis 50 cc abzupipettiren. Die Abscheidung kann man beschleunigen durch drehende Bewegung des Scheidetrichters nach dem Ablassen des Wassers. Ein aliquoter Theil der Aetherfettlösung wird abdestillirt, der Rückstand getrocknet und gewogen. Man rechnet dann auf 100 cc um, muss aber noch eine Correctur anbringen, welche das Volumen des in dem Aether gelösten Fettes berücksichtigt; da das spec. Gew. der Cacaobutter sehr annähernd = 1 ist, so ist das Volumen y gleich der Gewichtsmenge p und man erhält den wahren Fettgehalt x durch die Gleichung $x = \frac{100\ y}{100 - y}$. Nach dieser Methode

erhält man unter sich und mit der Soxhlet'schen Extractionsmethode gut übereinstimmende Resultate, wenn man Anfangs- und Endtemperatur möglichst gleich hält. Sie kann die letztere nicht vollständig ersetzen, da man auch das extrahirte Material in durch Wasser nicht veränderter Form braucht, leistet aber gute Dienste als Controlmethode und ist einfach zu handhaben. Nur bei einzelnen Milchchokoladen ist es schwer, genügend Aetherfettlösung zu erhalten. In der wässrigen Flüssigkeit, von der man 90 bis 98 cc, bei Cacao 70 bis 86 cc klar abziehen kann, sind sämmtliche wasserlöslichen Bestandtheile enthalten. Man kann also durch Verdampfen und Trocknen eines aliquoten Theiles der Lösung das Gesammtgewicht des Trockenextractes berechnen. Auch hier muss man die Correctur anbringen, wobei das spec. Gewicht bei Chokolade zu 1,5, bei Cacaos zu 1,3 bis 1,4 anzunehmen ist, so dass man in obiger Formel $y = \frac{p}{1,3}$ bis $\frac{p}{1,5}$ setzen muss. Ebenso kann man in dieser wässerigen Lösung den Zuckergehalt durch Polarisation bestimmen. Auch das von Bonnema zur Milchfettbestimmung empfohlene Verfahren mittelst Traganth hat Welmans zur Fettbestimmung im Cacao angewendet. 5 g Cacao oder 5 bis 10 g Choclade werden mit 100 cc wasserfreiem Aether 1 bis 2 Minuten kräftig durchgeschüttelt, dann 50 cc Wasser zugesetzt und wieder geschüttelt, und schliesslich nach Zusatz von 5 g Traganthpulver so lange geschüttelt, bis sich der Traganth mit Cacao und Wasser fest zusammengeballt hat. Dadurch wird die Aetherfettlösung klar, und wird wie oben weiter behandelt. Von dem Aether scheiden sich 75 bis 85 cc ab, aber das mit dem übrigen Aether im Traganth eingeschlossene Fett wird, wenn der Fettgehalt eine gewisse Grenze übersteigt, nicht mehr festgehalten, so dass der Fettgehalt zu hoch gefunden wird. Bei einem Fettgehalt unter 10 % ist dies nicht der Fall; bei 20 % erhält man 1 %, bei 25 bis 30 % etwa 1,5 %, bei 30 bis 40 % 2,0 bis 2,5 % Fett zuviel. Für genaue Bestimmungen ist also diese Methode nicht brauchbar; zu annähernder, schneller Feststellung des Fettgehaltes aber ist sie, unter Berücksichtigung dieser Correcturen wohl zu empfehlen, da die ganze Operation in 1½ Stunden ausführbar ist. Vorstehende Verfahren hat Verf. ausser für Cacaopräparate namentlich zur Bestimmung von Fett und wasserlöslicher Substanz in Milchpulvern, Kindermehlen, Mutase und anderen Nährpräparaten mit guten Resultaten angewendet. Namentlich soll die Lösung der wasserlöslichen Substanz viel klarer ausfallen und die Bestimmung viel sicherer sein, als nach den Vorschriften der Vereinbarungen.

Mittheilungen über die *Untersuchung von Getreidecacao* veröffentlichte G. Nothnagel[1]). Der Getreidecacao bestand seiner Zusammensetzung nach aus etwa gleichen Theilen Hafermehl und Cacao.

1) Apoth. Ztg. 1900, 181.

Kaffee und Thee.

Ueber Verfälschung von gebranntem Kaffee durch Zusatz von Wasser und Borax berichtete Bertacelli [1]). Verschiedene billige Kaffeesorten — besonders nicht gelesene Santos — die im rohen Zustande mit 3 Lire für 1 kg verkauft werden, verlieren beim Brennen 19 % und darübes von ihrem Gewichte. Um einen diesem Verluste entsprechenden Preisaufschlag zu vermeiden, ist von Händlern schon verschiedentlich versucht worden, durch Wasserzusatz den Gewichtsverlust auszugleichen. Die so behandelten Bohnen geben jedoch beim Mahlen ein schmieriges unansehnliches Product. Der Verf. hat nun nachgewiesen, dass von findigen Händlern dieser Uebelstand dadurch vermieden wird, dass das Wasser nicht rein, sondern als Boraxlösung zugesetzt wird. Man lässt die Bohnen einfach in einer heissen 4- bis 5%igen Boraxlösung liegen und erhält so einen Kaffee, der nicht allein 10 % seines Gewichtes, sondern auch ein schönes, glänzendes Aussehen gewonnen hat. Wenn der Verf. auch den geringen Boraxzusatz nicht als schädlich betrachtet, der bei der Manipulation ja auch lediglich der Maskirung des Wasserzusatzes dient, so glaubt er doch, auf den letzteren als eine Fälschung im Sinne des Nahrungmittelgesetzes aufmerksam machen zu müssen. Mit der vom Verf. betonten Unschädlichkeit steht übrigens im Widerspruche, dass andererseits nachgewiesen worden ist, dass die Ausnutzbarkeit von Nahrungsmitteln durch Borsäurezusatz nicht unwesentlich herabgesetzt wird. Den Nachweis der Fälschung führt Bertacelli durch Ermittelung des Wassergehaltes und der Borsäure. Die Aschebestimmung ist für den Nachweis der Fälschung ganz unwesentlich, da reine und gefälschte Kaffees bezüglich ihres Aschegehaltes gar nicht differiren, Dagegen zeigt der Wassergehalt stets eine wesentliche Verschiedenheit. Nicht gefälschte Kaffeesorten zeigen im Mittel 2,8 %, gefälschte 10,7 %. Den Boraxgehalt wies Verf. in der Asche in der üblichen Weise nach, doch soll schon ein glasiges, glänzendes Aussehen der Asche die Anwesenheit von Borax anzeigen. Statt in der Asche lässt der Borax sich auch in einem wässerigen Auszuge des Kaffees nachweisen. Das Wasser bestimmt Bertacelli durch Trocknen bei 105°. Er ist der Meinung, dass Kaffee, der 4 bis 4,5 % Wasser enthält, als verdächtig zurückzuhalten sei.

Das neueste Kaffeesurrogat besteht aus gewaschener, getrockneter und schwach gerösteter Hefe, die mit einem Zusatz von gebranntem Kaffee, oder gerösteten Cichorien versetzt wurde. D. R.-P. 108707

Zur Analyse der Cichorie. Die Wurzel von Cichorium Intybus enthält bekanntlich an Stelle von Stärke Inulin, welches nach Lescoeur und Morelle das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -36{,}57$ hat. Nach J. Wolff [2]) kann das Inulin in der Weise bestimmt werden,

---

1) Giornal. di Farmac. Chimic. etc. 1900, Augustheft; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1900, 681.

2) Ann. chim. anal. appl. 4, 157, d. Chem. Centralbl. 1899 II S. 211.

dass man 100 g zerkleinerter Cichorienwurzeln mit 1 l Wasser unter Zusatz von etwas Soda zur Vermeidung einer Inversion auskocht, auf 100—200 cc eindampft, das Inulin durch Zusatz des achtfachen Volums 90 %igen Alkohols ausfällt, durch mehrfaches Lösen in Wasser und Fällen durch Alkohol reinigt und über Schwefelsäure oder bei 110° trocknet. Das Inulin, welches Fehlingsche Lösung nicht reducirt, wird durch 20 Min. langes Kochen mit 5 cc Salzsäure glatt in Lävulose invertirt. Neben Inulin kommt in der Cichorienwurzel noch eine optisch-inactive, Fehlingsche Lösung nicht reducirende Zuckerart vor, Lävulin oder Synanthrose die durch Salzsäure in Dextrose und Lävulose spaltbar ist. Direct reducirende Zucker kommen in der Cichorie in nur ganz unbedeutender Menge vor und dürften als Lävulose aus dem Inulin zu erachten sein. Verf. hat eine Reihe von Cichorienpräparaten untersucht und folgende Ergebnisse erhalten (I = frische, II = getrocknete, III = gedörrte Wurzel, IV—VIII = Handelspräparate):

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Wasser . . .	72,2	17,0	16,0	13,8	9,2	14,0	14,5	10,7
Asche	1,11	—	2,75	5,9	6,3	4,6	3,7	8,5
Na Cl	—	—	—	0,222	0,30	0,222	0,18	0,170
Eisen	—	—	—	0,15	0,07	0,05	0,03	0,29
Reduc. Zucker .	0,60	5,3	14,4	12,4	7,5	14.2	9,0	12,4
Inulin	13—15	47—51	9,6	14,3	5,0	9,6	4,0	6,6
Karamel . . .	—	—	9,0	51,6	14,7	12,8	15,6	12,3
Wasserlösliches .	—	—	61,0	59,3	54,3	65,9	61,3	59,8
Cellulose . .	1,29	—	9,1	6,9	13,2	6,5	11,1	8,5
Fett	0,11	—	1,7	1,7	—	2,6	2,7	2,3
Gesammt-N-Subst.	1,15	—	6,15	5,5	6,0	6,6	6,1	6,3
Wasserlösl.N-Subst	—	—	3,2	2,5	2,4	4,0	2,8	3,1
Extractivstoffe .	17,12	—	64,2	66,4	63,0	65,5	60,7	63,5

Ueber Fabrication, Veränderung und Fälschung von Cichorien berichtete auch A. Ruffin[1]). In 10 unzweifelhaft echten Cichorienproben fand Verf.: Wasserlösliches 65,4 – 69,9 %, Wasser bei 100° 5,4—13,0 %, Asche 4,0—13,7 %, davon in Wasser unlöslich 1,92 – 1,25, in Salzsäure unlöslich 0,83—10,12. Unter 133 in Frankreich und Belgien angekauften Proben befanden sich 4 Proben verschimmelt, 45 hatten einen Aschengehalt von 20,5—43,2 %, 7 enthielten Kaffeegrund, 18 gebrannte Leguminosen, 9 Kaffeegrund und gedörrte Leguminosen. 3 Eichelkaffee. Infolge der grossen Hygroskopicität der gebrannten Cichorien leiden dieselben unter Schimmelbildung; es kommen namentlich Penicillium glaucum und Aspergillus glaucus leicht zur Entwickelung.

Colin[2]) veröffentlichte einen längeren Aufsatz über die *Verfälschung des chinesischen Thees* und über die beiden in Russland als Ersatz des Thees gebräuchlichen Theearten, die man *Kaporie-Thee und Kaukasus-Thee* (auch Thee von Kutais) nennt. Der erstgenannte Thee besteht aus den Blättern von Epilobium angustifolium L., und E. hirsutum L., der Kaukasusthee aus denen von Vaccinium Arctostaphylos L., und mitunter denen von Vaccinium Myrtillus. In Bezug auf die Verfälschungen des Thees im

1) Ann. de Chim. anal. d. Rev. internat. falsif. 1899, 77.
2) Journ. de Pharm. 1900, S. 15, 54.

Allgemeinen weist Colin darauf hin, dass früher die Verfälschung besonders mit Blättern geschah, die in ihrer Form und namentlich in der gezähnten Beschaffenheit des Randes Aehnlichkeit mit dem Blatte von Thea sinensis darbieten, wie die Blätter von Fraxinus excelsior, Spiraea salicifolia, Sambucus nigra und Trigonella coerulea, das man aber, nachdem mikroskopisch Sklerenchymgewebe in den Theeblättern nachgewiesen sei, Blätter mit gleichen anatomischen Elementen, wie diejenigen von Camellia japonica, Phillyrea angustifolia und Olea europaea in Gebrauch gezogen hat. Als ein an Sklerenchym reiches Blatt erwies sich auch der in China als Thé Canton made und in Frankreich als Thé Impérial vertriebene Thee, der zu mehreren gerichtlichen Verfolgungen Anlass gab. Nach Riche war Coffeïn in diesem Thee nicht vorhanden. — Zur Unterscheidung des chinesischen Thees, des Thees von Kaporie (der Name stammt von einer Stadt bei Krasnoe Sela, wo die ganze Bevölkerung sich mit der Anfertigung des Thees beschäftigt) und des Kaukasus-Thee können besonders die folgenden Momente dienen: 1. Die äussere Form und namentlich die Art der Zähnung des Blattrandes. Das Blatt von Thea sinensis ist oval, länglich oder elliptisch, unten verschmälert und oben zugespitzt und von einer gewissen Höhe, dem unteren Drittel oder Viertel, in regelmässigen Zwischenräumen mit Zähnen versehen, die einen kleinen Wulst bilden, von welchem eine kleine schwärzliche oder braune, nach unten sich krümmende, Katzenklauen .en miniature vergleichbare Spitze ausgeht. Die Blätter von Epilobium angustifolium sind schmal lanzettlich und zugespitzt, etwa 4—5 cm lang und 9 mm breit, schwach gezähnt. Die Zähne sind weit weniger vortretend, abgerundet. Die Blätter von Vaccinium arctostaphylus sind länglich eirund, etwa 6 cm lang und 3 cm breit, die von Vaccinium Myrtillus nur 2 cm lang und 1 cm breit, oval lanzettlich oder eirund, beide sehr fein gezähnt. 2. Die Vertheilung der Blattnerven. Bei Thea sinensis gehen die secundären Nerven von den das Blatt in zwei fast gleiche Hälften theilenden Mittelnerven unter einem Winkel von 45° ab und bilden etwa $^1/_3$ der Breite der Blatthälfte von dem Blattrande entfernt, durch Anastomosirung einen Bogen, von welchem tertiäre Nerven zu den Blattzähnen verlaufen, indem sie ein weites Maschennetz bilden. Bei Epilobium vereinigen sich die unter spitzem oder fast rechtem Winkel abgehenden Seitennerven in der Nähe des Blattrandes. Die Nerven bei Vaccinium Arctostaphylos verhalten sich denen der Theeblätter ähnlich. 3. Das Verhalten der Spaltöffnungen und Haaranhänge. Bei Thea sinensis besteht die oft glatte, mit einer recht dicken Cuticula bedeckte Epidermis aus kleinen polygonalen Zellen; die nur an der Unterseite befindlichen Haare, in einzelnen Theesorten, z. B. Pecco, mit weissen Spitzen, sehr confluirend, sind einzellig, konisch, die Stomata von drei tangential gestreckten Zellen, die kleiner als die Nachbarzellen sind, umgeben. Bei Epilobium angustifolium ist die Epidermis der Oberseite glatt und besteht aus polygonalen Zellen mit glatter Cuticale; die untere Epidermis

besteht aus wellenförmig gebuchteten, mit gestreifter Cuticula bedeckten Zellen und ist allein mit Stomata und Haaren versehen. Die Haare sind fast cylindrisch, an der Spitze abgerundet, hufeisenförmig gekrümmt, mit dünnen Wandungen versehen. Die Anordnung der Stomata weicht ganz von der des chinesischen Thees ab; die sie umgebenden 3—4 Zellen zeigen keine Abweichung der Form. Bei Epilobium hirsutum finden sich Haare auf beiden Seiten und zwar solche von zweierlei Gestalt; die einen lang, konisch, stark ausgezogen, die anderen fast walzlich, rundlich, oben trommelstockähnlich verdickt; ausserdem besteht die Oberhaut auf beiden Seiten aus wellenförmig gebuchteten Zellen. Bei Vaccinium Arctostaphylos besteht die Epidermis aus stark gebuchteten, mit streifiger Cuticula bedeckten Zellen und trägt an beiden Blattflächen Stomata, Trichome und Drüsenhaare. Die Stomata sind nur an der Unterseite reichlich vorhanden und von zwei der Mündung parallelen Zellen, die kleiner als die Nachbarzellen sind, begleitet. Die Schutzhaare sind sehr lang, einzellig, konisch, mehr oder weniger gebogen, dünnwandig, fein gestreift, die Drüsenhaare werden von einer grossen eirunden, mehrzelligen, durch vertikale und horizontale Scheidewände getheilten Drüse und einem mehrreihigen Stäbchen gebildet. Diese Haare sind auf den Blattnerven sehr dicht und finden sich auch fast constant an der Spitze der Zähne, wo die Drüsen sehr dick sind. Bei Vaccinium Myrtillus zeigt die Epidermis auf beiden Seiten ausgebuchtete Zellen, Spaltöffnungen und Anhänge; die Trichome sind nur kurz. Bei E. hirsutum findet sich an den Zähnen in einer Vertiefung der Epidermis, gegen welche mehrere Verästelungen der secundären Nerven convergiren, stets eine beträchtliche Spaltöffnung. 4. Das Fehlen der im Mesophyll der Theeblätter vorhandenen Sklereïden bei Epilobium und Vaccinium. Die obere Parthie des Mesophylls besteht bei allen aus einer Reihe Palissadenzellen, die untere aus lockerem Parenchym; beim Thee ist letzteres reich an Chlorophyll und sternförmigen Oxalatkrystallen. Die in recht bedeutender Menge dort vorhandenen Sklereïden haben sehr dicke Wände mit kegelförmigen Protuberanzen. Diese Sklereïden finden sich auch in dem den Holzstrang umgebenden Grundgewebe und in den dem Thee oft in grosser Menge beigemengten Blattstielen, hier im Rindenparenchym reichlich und dickwandig, im Mark in geringerer Anzahl und mit dünneren Wandungen und grösserer Cavität. In dem lockeren Parenchym von Epilobium finden sich grosse ovale Zellen, welche zu dicken Büscheln vereinigte Oxalatkrystalle einschliessen. 5. Das differente Verhalten des Mittelnerven, insofern bei Epilobium der bogenförmige Holzstrang oben und unten von weichem Baste bedeckt wird, während beim Theeblatt und bei Vaccinium dies nur unten der Fall ist. Interessant ist es, dass auch der Kaukasusthee in seiner Heimath Verfälschungen unterliegt. Tichisnikoff erwähnt eine „Herbaty ormyenskiej“ als einer Substitution, giebt aber den botanischen Namen nicht an.

Verfälschung von Thee mit Theestaub, der mittelst eines Klebestoffes

zu krümligen Massen geformt war, beobachtete Kreis[1]) neuerdings wieder. Er konnte schon 1895 darauf aufmerksam machen.

Zur Extractbestimmung von Thee schlagen Ad. Beythin, P. Borisch und Jos. Deiter[2]), sobald viele Untersuchungen auszuführen sind, nachstehendes Verfahren vor. 3 g fein gepulverter Thee werden auf ein kreisförmig geschnittenes Stück Leinwand von 20 c Durchmesser gelegt, das Leinen nach Form eines Säckchens zusammengefaltet und fest zugebunden. Je 8 bis 10 solcher Säckchen, von denen jedes durch ein nummerirtes Bleigewicht beschwert wird, hängt man in einen mit siedenden Wasser gefüllten Emailletopf und erhält in lebhaftem Sieden. Nach zwei Stunden hängt man sämmtliche Säckchen in einen anderen mit frischem Wasser gefüllten Topf und wiederholt dieses Auskochen, bis das Wasser nach zwei Stunden völlig farblos bleibt. Alsdann öffnet man die Säckchen, breitet sie auf einer Porcellanschaale aus und trocknet sie an der Luft. Darauf bringt man ihren Inhalt, der sich jetzt sehr leicht quantitativ von ihnen entfernen lässt, in gewogenen Wägegläschen und trocknet bis zum constanten Gewicht. Von dem so erhaltenen Extract ist der ursprüngliche Wassergehalt des Thees in Abzug zu bringen. In dieser Ausführung macht die Bestimmung des Extractgehaltes ausserordentlich wenig Arbeit, sie ermöglicht die Bewältigung einer grossen Anzahl von Proben.

Zur Verbesserung des Thees wird derselbe nach D. R.-P. 101256 einer steigenden Hitze bis zu 70° C. im Vacuumapparat ungefähr 20 Minuten ausgesetzt. Die das Aroma des Thees enthaltenden Bestandtheile sollen dadurch auf die Oberfläche desselben treten und das Aussehen des Thees durch das Verfahren verbessert werden; Pilze auf dem Thee werden getödtet und derselbe dadurch haltbar[3]).

Gewürze.

Die quantitative Bestimmung ätherischer Oele in Gewürzen gründen Neumann-Wender und Gregor[4]) auf die Löslichkeit des Oeles in Petroleumäther von 0,640 bis 0,670 spec. Gew. und die Eigenschaft des letzteren, sich mit 40 bis 60 %igem Alkohol nicht zu mischen. Sie bedienen sich dabei des kleinen Apparates ähnlich dem zur Bestimmung von Fuselölen in Spirituosen dienenden. Derselbe besteht aus einem birnförmigen Gefässe, dessen Hals ca. 10 cm lang ist und welches bis zur oberen Marke 100 cc fasst. Der Hals selbst umfasst 2 cc und ist in 40 Theile getheilt, so dass jeder Theilstrich 0,05 cc entspricht. Das obere Ende des Halses ist kugelförmig erweitert und fasst 25 resp. 50 cc. Diesem Gefässe ist eine zweite Kugel aufgesetzt, welche den Zweck hat, das kräftige Durchschütteln der Flüssigkeit zu

1) Chem. Ztg. 1899, S. 534.
2) Ztschr. f. Untersuch. der Nahr.- u. Genussm. 1900, S. 145.
3) ebenda 257.
4) Oesterr. Chem.-Ztg. 1900, No. 10.

ermöglichen. 10 g (bei ölarmen Drogen 20 g) der zu einem groben Pulver zerkleinerten Substanz werden im Extractionsapparate zunächst mit 70 cc 96 Vol. % Alkohol sechs Stunden hindurch erhitzt, die erhaltene Extractlösung in ein 100 cc-Kölbchen gebracht und der Rückstand nochmals mit 25 cc Alkohol durch weitere sechs Stunden in derselben Weise behandelt. Die beiden Extractlösungen werden vereinigt und mit Alkohol bis auf 100 cc aufgefüllt. Man erhält so eine Extractlösung von 10 : 100 resp. 20 : 100. Von derselben werden 50 cc (entspechend 5 resp. 10 g Droge) im Wasserdampfstrome destillirt, bis keine milchige oder opalisirende Flüssigkeit mehr übergeht. Dies ist gewöhnlich beim Ueberdestilliren von ca. 95 cc der Fall. (Nur bei sehr ölreichen Drogen erhält man eine grössere Menge, ca. 190 cc.) Das Destillat wird auf 100 cc aufgefüllt und hiervon werden 50 cc abpipettirt. Die so erhaltene Flüssigkeit wird mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure versetzt in den Apparat gegeben, genau bis zur Marke 100 gefüllt und durch Einstellen in einen als Wasserbad dienenden weiten Cylinder auf genau 20° C. gebracht. Ist dies der Fall, so giebt man 25 resp. 50 cc Petroläther zu, verschliesst den Apparat und schüttelt ca. 5 Minuten tüchtig durch. Dann wird derselbe abermals in das Wasserbad gebracht und längere Zeit bei 20° C. der Ruhe überlassen. Nach einigen Stunden hat sich die früher trübe Flüssigkeit geklärt und die Petrolätherlösung im oberen Theile des Apparates angesammelt. Durch Drehen des Apparates und Aufschlagen auf die flache Hand lässt man noch etwa an den Wandungen haftende Tropfen aufsteigen. Das Volumen der zu untersuchenden Flüssigkeit erscheint jetzt um die Menge des vom Petroläther aufgenommenen Oeles vermindert. Man liest nun an der Scala die Theilstriche ab und berechnet hieraus den Oelgehalt. Jeder Theilstrich entspricht 0,05 g Oel. Man braucht also nur mit 40 bezw. mit 20 zu multipliciren, um den Gesammtgehalt festzustellen.

Ueber quantitative Bestimmung ätherischer Oele in Gewürzen; von Karl Mann[1]). Nach einer vorläufigen Mittheilung des Verf. werden die zu untersuchenden Gewürze entsprechend zerkleinert, mit hanfkorngrossen Bimssteinstücken gemischt und in einem speciell für diesen Zweck construirten Apparate der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen. Das Destillat wird in einem graduirten Cylinder aufgefangen, mit Kochsalz gesättigt und mit Rhigolen ausgeschüttelt. Ein aliquoter Theil des Rhigolens wird in einem entsprechenden Wägegläschen durch Durchsaugen eines getrockneten Luftstromes zur Verdunstung gebracht. Durch die hierbei entstehende Temperaturerniedrigung wird ein Verflüchtigen des ätherischen Oeles verhindert. Indem man die abgesaugte, mit Rhigolendämpfen geschwängerte Luft durch eine nicht leuchtende Gasflamme leitet und dieselbe so carburirt, kann man ganz genau den Augenblick feststellen, in welchem alles Rhigolen verdunstet

1) Chem. Ztg. 1900, S. 124.

ist. Man stellt sofort die Saugpumpe ab, schliesst die beiden Glashähne des Wägegläschens, trocknet dasselbe gut ab, zuletzt im Exsiccator und wägt.

Analyse der Cardamomasche. Für die Pflanzenfamilie der Zingiberaceen ist der Gehalt von Mangan charakteristisch. Eine von W. Will[1]) an Elettaria Cardamomum ausgeführte Analyse ergab: Samen 3,39 % Asche, Samengehäuse 6,17 % Asche, Gesammtfrucht ca. 4 % Asche. In allen Fällen enthielt die Asche Mangan; darunter gab es sogar solche bis 15 %.

Vier Sorten von *Gewürz-Matta*[3]) enthielten nach Mansfeld[2]) a) Holz- und Rindenpulver mit 8,84 % Asche; b) verkohlte Pflanzentheile, Palmkernmehl, Reisspelzen mit 9,48 % Asche; c) gemahlene Ausreuter, hauptsächlich Kornrade und Wicken, Asche 8,92 %; d) Haselnussschaalen.

Ingwer. Zum Nachweis eines Zusatzes von extrahirtem Ingwer zu echtem ist nach Joh. Buchwald[4]) die Bestimmung der Asche und des in Wasser löslichen Theils derselben nöthig. Je mehr extrahirter Ingwer vorhanden ist, um so mehr wird der Gesammtaschengehalt unter den Mittelwerth von 4,46 % heruntergehen, und um so geringer wird der in Wasser lösliche Antheil der Asche sein. Der Gehalt an ätherischem Oel kann für die Beurtheilung nicht herangezogen werden, da derselbe bei den verschiedenen Handelssorten zu sehr schwankt. Ebenso kann die Bestimmung des Alkohol- und Aetherextractes allein zu sicheren Schlüssen nicht führen, vielmehr ist dazu das Gesammtergebniss aus der Aschenbestimmung mit den verschiedenen Extracten erforderlich. Mit Alkohol ausgezogenes Ingwerpulver schwimmt auf Wasser, mit Aether erschöpftes zeigt ein langsames strahliges Auseinandertreten der Theilchen bei langsamem Untersinken, wogegen reines Ingwerpulver plötzlich strahlig auseinander geht und sofort untersinkt. Mitunter kann man an dem Fehlen des Inhaltes der Oelzellen extrahirten Ingwer erkennen. In zweifelhaften Fällen soll man Osmiumsäure auf die Oelzellen bis zu 24 Stunden einwirken lassen, nachdem man sie vorher durch Kalilauge quellen liess. Ist dann der Inhalt der Zellen nicht als dunkelbrauner Körper sichtbar, so ist ihr ursprünglicher Inhalt nicht mehr vorhanden. Schlüsse aus der gefundenen Anzahl inhaltsleerer Oelzellen im Pulver auf den Procentsatz der Fälschung zu ziehen, ist nicht angängig wegen der schwankenden Zahl der Oelzellen in der Droge.

Verfälschung von Muskatnüssen; von J. van der Planken und Ranwez[5]). Es finden sich gegenwärtig Muskatnüsse im Handel, denen Kunstproducte von der Form der Muskatnüsse beigemischt sind. Diese künstlichen Muskatnüsse sind den natürlichen in ihrem Aeusseren täuschend ähnlich; sie werden aus gemahlenen Muskatnüssen und Mineralstoffen durch Comprimiren präparirt. Zu dem zu ihrer Bereitung benutzten Pulver werden

1) Chem. New. 79, 167. 2) Ztschr. d. Oesterr. Apoth.-V. 1889, S. 772.
3) Vgl. Apoth. Ztg. 1894, S. 293.
4) Arb. a. d. Kaiserl. Gesundheitsamte 15, S. 229 d. Chem. Centralbl. 1899 II 404. 5) Ann. d. Pharm. de Louvain 1900, No. 1.

jedenfalls schlechte, unansehnliche oder beschädigte Muskatnüsse verwendet. An folgenden Eigenschaften sind diese Kunstproducte leicht zu erkennen: 1. Beim Zerschlagen oder Zerschneiden der Nüsse vermisst man jede pflanzliche Structur in denselben. — 2. Behandelt man ein solches Product 3 Minuten lang mit kochendem Wasser, so wird es weich; man kann es dann mit den Fingern zu Pulver zerdrücken. — 3. Sie enthalten 11 bis 15 % Asche, die natürlichen Muskatnüsse liefern nur 2 bis 3 %. — 4. Sie sind specifisch schwerer als die natürlichen Muskatnüsse. Ihrer Grösse und Form nach sind, — wie erwähnt — die künstlichen Nüsse den natürlichen sehr ähnlich; sie haben dieselben Furchen und Runzeln, in denselben ist ein weissliches Pulver abgelagert, gerade wie bei den natürlichen Nüssen. Ein sich um die Nuss herumziehender Reif zeigt allerdings bei aufmerksamer Beobachtung die Form der Presse an der Stelle, wo die beiden Hälften zusammentreffen. Geruch und Geschmack sind normal. Eine Analyse solcher künstlichen Muskatnüsse ergab folgendes Resultat: Feuchtigkeit 11,09 %, Asche 11,34 %, in Salzsäure unlösliche Aschenbestandtheile 3,90 %, Muskatfett (mit Aether extrahirt) 15,42 %, ätherisches Oel 1,76 %, Cellulose 8,24 %. Hieraus ist ersichtlich, dass zu den künstlichen Nüssen ein minderwerthiges Muskatnusspulver verwendet wird. Nach König ist die Zusammensetzung von Muskatnüssen durchschnittlich die folgende: Feuchtigkeit 7.38 %, Asche 2,70 %, Fett 34,27 %, ätherisches Oel 3,05 % Cellulose 9,92 %. — Ranwez fand bei der Untersuchung guter Handelswaare von Mushatnüssen folgende Zahlen:

		Ganze Nüsse	Pulver.
Feuchtigkeit	15,58	14,54—15,47	8,59— 9,09
Asche	1,72	3,29— 2,73	1,78— 4,68
Fett	31,38	33,40—37,62	39,60—32,02

Auf diese Verfälschung von Muskatnüssen wurde auch durch einen preussischen Ministerialerlass vom 9. April 1900 aufmerksam gemacht[1]).

Künstliche Muskatnüsse, die aus einem Teige angefertigt werden, der ausgezogene Muskatnüsse, einen Mineralbestandtheil und Gelatine enthält, demonstrirte Wauters[2]) in der Association belge des chimistes zu Brüssel.

Eine Verfälschung des Muskatpulvers durch Muskatschaalen hat Ranwez[3]) beobachtet. Bei verschiedenen Mustern Muskatpulver ergab sich eine normale Zusammensetzung und unter dem Mikroskope zeigten sich zahlreiche verholzte Theilchen, welche nicht vom Muskatkern herrühren konnten. Daraufhin wurden die Muskatschaalen in pharmakognostischer und chemischer Hinsicht untersucht. Bei dem verfälschten Pulver ist der Cellulosegehalt bedeutend erhöht, der Fettgehalt im Verhältniss zur Menge der beigemischten Schaalen verringert, desgleichen Stärke und ätherisches Oel.

Neuere Verfälschungen des Pfeffers mit Wachholderbeeren, Hirse, Kleie und Mais und ganz besonders mit den Presskuchen,

1) Veröffentl. d. Kaiserl. Gesundheitsamtes 1900, 493.
2) Chem. Ztg. 1900, S. 78. 3) Chem. Ztg. 1900, Rep. 149.

welche von der Mohnölbereitung herrühren, kommen nach Rau[1]) in letzter Zeit in ganz bedeutendem Umfange vor. Um den scharfen Geschmack des Pfeffers zu erhalten, werden diese Zusätze, welche im Preise sehr billig sind, wodurch eine Verfälschung mit ihnen sich sehr verlohnt, mit einer scharfen Tinctur, vermuthlich Pfefferauszug getränkt, so dass das Pfeffergemisch dadurch auf der Zunge scharf schmeckend wird. Man kann die Verfälschungen mit Wachholderbeeren, Hirse und Kleie ohne Mikroskop bereits erkennen, wenn man das Gemisch durch Absieben in verschiedene Theile trennt. Man hat dann gewöhnlich im groben Theile neben den Pfefferschaalen die groben Antheile der Verfälschung, die sich von den dunklen Pfefferschaalen meist sehr deutlich abheben. Das mikroskopische Bild giebt dann leicht Aufklärung. Schwieriger ist der Nachweis bei den Mohnölpresskuchen. Auch hier empfiehlt es sich, durch Absieben das Gemisch zu zerlegen und dann mikroskopisch zu untersuchen, nachdem man praktisch die zu untersuchenden Präparate zur Aufhellung in Chloralhydratlösung gelegt hat. Die Zellen der Samenschaale des Mohns sind äusserst charakteristisch, regelmässig sechseckig, schliessen ohne Zwischenräume an einander und haben eine eigenartige verdickte Wandung. Hat man durch Vergleichspräparate mit Mohnsamen sich das mikroskopische Bild einmal eingeprägt, so ist der Nachweis des Mohnsamens im Pfeffer mit Leichtigkeit dann zu erbringen.

In Pfefferpulver konnte Mansfeld[2]) nachweisen: Mais-, Cerealien- und Olivenkernmehl, Hirsespelzen- und Palmkernmehl, Nussschaalen- und Palmkernmehl.

Künstlicher Pfeffer wird in Italien aus einer teigartigen Masse von eingeweichten Olivenkernen, Thon und Cayennepfeffer hergestellt. Das Innere weist ein blassgelbe Farbe auf, herrührend von Thonfarben oder Bleichromat. Die Untersuchung ist eine einfache. Das Aeussere der Pfefferkörner ist nicht netzadrig, wie bei den echten Körnern; in Wasser gebracht, zerfallen dieselben leicht. Der Preis des künstlichen Pfeffers beträgt Seitens der Fabrik, welche ihn herstellt, 85 Frcs. pro Centner, während derselbe vom Händler zu 450 Frcs. pro Centner weiterverkauft wird[3]).

Ueber eine originelle Pfefferverfälschung, welche in Holland ausgeübt wurde, berichtete B. Fischer[4]). Eine minderwerthige Sorte schwarzer Pfeffer wurde mittelst eigener Maschinen mit einem ziemlich starken Thonüberzug dragirt, wodurch er ein dem werthvolleren weissen Pfeffer ähnliches Aussehen erhielt und ausserdem natürlich erheblich an Gewicht zunahm. Die Fälschung ist leicht zu erkennen, wenn man den Pfeffer mit den Fingern reibt oder mit Wasser behandelt, wodurch der Thonerdeüberzug abfällt und der schwarze Pfeffer wieder zum Vorschein kommt.

Drei Proben von Cayenne-Pfeffer untersuchte Will. C. B.

1) Zeitschr. f. öffentl. Chemie 1900, 243.
2) Ztschr. d. Oesterr. Ap. Ver. 1899, S. 772.
3) Schweiz. Wchschr. f. Chemie u. Pharm. 1900, 456.
4) Pharm. Ztg. 1900, 377.

Kynaston[1]). Probe A war gemahlener, stärkster Cayenne-Pefter, B gemahlener japanischer Cayenne-Pfeffer, C Cayenne-Pfeffer, reine Marktware. Es enthielten:

	A	B	C
Feuchtigkeit	9,90	8,90	9,12 %
Aetherisches Extract	21,08	20,91	20,97 „
Alkoholisches „	9,54	10,43	15,12 „
Holzfaser	22,09	25,30	17,96 „
Gesammt-Asche	6,27	6,50	5,66 „
Unlösliche Asche	1,22	1,51	1,10 „
Sand	0,11	0,06	0,16 „
Alkalinität der Asche als K_2O	1,79	1,91	1,53 „
Procentgehalt der Alkalinität als K_2O in der Gesammtasche	28,55	29,38	27,03 „

Aschegehalt des Paprikapfeffers. In den Vereinbarungen zur einheitlichen Untersuchung und Beurtheilung von Nahrungsmitteln für das Deutsche Reich, (Heft II) ist als höchste Grenzzahl für Paprika 6,5 % Asche und 1 % in Salzsäure Unlösliches angenommen worden. G. Gregor[2]) weist nun auf Grund einer grossen Anzahl von Untersuchungen an Paprikasorten nach, dass der Aschegehalt ungefälschter Sorten viel höher ist und bis 9 %, der Sandgehalt von 0,1 bis 2,0 % steigen kann. Er schlägt vor, den höchstzulässigen Aschegehalt auf 10 % zu erhöhen; selbstverständlich muss der Sandgehalt dabei stets bestimmt werden, und ist die mikroskopische Untersuchung ausschlaggebend. Der höherere Asche- und Sandgehalt rührt nicht von Beschwerungsmitteln, sondern von Verunreinigungen her, die auf unreine Vermahlung und Aufbewahrung zurückzuführen sind. Verfasser schlägt vor, nach dem Aschegehalt die Güte der Sorte zu bestimmen und darnach eine Eintheilung der Qualitäten vorzunehmen. Ferner konnte er durch seine Untersuchungen sicher nachweisen, dass die Paprikapflanze aus einem Boden, der Baryum und Bleisalze ententhält, von diesen nichts aufnimmt, und dass aus einem Vorhandensein dieser Metallverbindungen in grösseren Mengen, d. h. nicht in Spuren, in der Asche der Früchte auf eine absichtliche Beimengung geschlossen werden kann.

Seybolds Pfefferine besteht nach Mansfeld[3]) hauptsächlich aus 62,6 % Kochsalz und 16,4 % Salpeter. Mikroskopisch waren nachweisbar: Majoran, Pfeffer, Paprika und andere Pflanzentheile. Das Ganze ist mit Kurkuma gefärbt und mit Citronen- und Muskatöl aromatisirt.

Safranfälschung und Safranessenz; von W. Fresenius und L. Grünhut[4]). Die Verff. untersuchten 2 Safranproben, welche aus Spanien stammten und mit Magnesiumsulfat und Borax, resp. Kalisalpeter und Borax beschwert waren. In beiden Fällen war ausserdem noch freies Aetzkali zugesetzt, jedenfalls um die Löslichkeit des Borax in Wasser zu erhöhen und um zu verhindern, dass derselbe sich auf dem Safran in deutlichen Krystallen abscheidet. Die Beschwerung mit den an Krystallwasser reichen

1) Chem. News. 1900, S. 109; durch Chem. Ztg. 1900, Rep. 87.
2) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1900, 460.
3) Ztschr. d. Oesterr. Apoth.-Ver. 1899, S. 772.
4) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1900, 810.

Salzen betrug im ersteren Falle 51,22 %, im zweiten 43,42 %. Ferner untersuchten die Verff. eine Flüssigkeit, welche sie unter dem Namen „Safranessenz" erhielten. Dieselbe bildete eine safranfarbene, nicht allzu tief gefärbte schwere Flüssigkeit (spec. Gew. 1,3779). Bei ruhigem Stehen setzte sich auf der Oberfläche eine geringe Menge lichtgelber Partikel ab, welche sich bei der mikroskopischen Untersuchung als stark macerirte kleine Fragmente von Crocusnarben erwiesen. Die alkalisch reagirende Flüssigkeit hinterliess beim Trocknen bei 100° 51,86 % Rückstand und beim Glühen 25,75 % Asche. Die Asche enthielt dieselben Bestandtheile, welche zur Beschwerung der zweiten oben erwähnten Safranprobe gedient hatten. An organischen Substanzen enthielt die Essenz ausser etwa 0,4 % Safranbestandtheile, Rohrzucker, Dextrose und Dextrin, zus. etwa 17 %. Vermuthlich stellt die Essenz nichts anderes dar, als die Flüssigkeit, welche zur Beschwerung des Safrans gedient hat und von diesem etwas Farbstoff aufgenommen hat.

Safran und einige Fälschungsmittel desselben; von William Stair Weakley[1]).

Ueber eine falsche Zimmtrinde; von R. Micko[2]). Bei der Revision einer Gewürzmühle fand Verf. grosse Vorräthe einer durch Mächtigkeit, Schwere und fast vollständiges Fehlen eines gewürzhaften Geschmackes auffälligen Rinde, die vom Besitzer der Mühle als Cassiarinde bezeichnet und dem Zimmt zugesetzt wurde. Die Rinde bildet rothbraune, 20—25 cm lange, bis 5 mm dicke, schwere, gewöhnlich einfache, bei dünneren Rindenstücken mehrfache, eingerollte Röhren. Doppelröhren kommen sollten vor. Die Oberfläche der offenbar geschälten Rinde ist ziemlich glatt. Ein grauer Korkbelag findet sich stellenweise und spärlich an dünneren Rindenstücken vor. Die dickeren Rindenröhren sind ausgezeichnet durch ein auffallend hohes Gewicht und eine grosse Stärke. Sie sind fast hornig, brechen schwer, jedenfalls schwieriger als eine echte Cassiarinde. Die Bruchfläche ist nicht faserig, sondern nur rauh. Die Innenfläche der Rinde ist glatt, ohne Holzsplitter und von schmutzig zimmtbrauner Farbe. Der Geruch ist schwach und nicht ganz rein zimmtartig und fehlt den dicken Stücken fast vollständig. Der Geschmack ist dem Geruch entsprechend, durchaus nicht süsslich, wie es bei den echten Zimtarten der Fall ist, und auffällig stark schleimig. In Wasser eingeweicht quillt die Rinde mächtig an und umgiebt sich mit einem dicken gallertartigen Schleim. Da die Rindenstücke meistens bis zum Sklerenchymring sorgfältig abgeschält sind, kommen die ausserhalb desselben gelegenen Gewebstheile bei der mikroskopischen Untersuchung viel weniger in Betracht. Die Stücke, die Bastfasern und selbst die Steinzellen sind keine sicheren Anhaltspunkte zur Unterscheidung von echten Zimmtrinden. Die Steinzellen und Stärkekörner sind indessen im allgemeinen im mikros-

1) Amer. Journ. Pharm. 1900, 119.
2) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1900, S. 305.

kopischen Bilde weniger zahlreich vorhanden, als es beim echten Zimmt der Fall ist. Oxalat ist in Prismen vorhanden. Da einerseits primäre Faserbündel fehlen, andererseits in der secundären Rinde die Steinzellen nicht vorhanden sind, so findet man viel seltener als beim echten Zimmt Bastfasern, denen sclerotisirte Elemente angelagert sind. Auffallend sind die grösseren mikroskopischen Fragmente der Innenrinde, denen im Vergleich zu echtem Zimmt eine grössere Dünnwandigkeit und geringere Färbung des Parenchyms zukommt, die nach Behandlung des Rindenpulvers mit verdünnter Salzsäure und Kalilauge auch mehr zum Ausdrucke kommt. Die grosslumigen Schleimzellen erscheinen in solchen Fragmenten oft in Reihen angeordnet. Porenzellen fehlen dieser Rinde.

Zur *Verfälschung des Ceylonzimmts* dient neuerdings viel die *Rinde von Psidium Guajava*, dem im tropischen Asien wegen seiner Früchte viel kultivirten Guajavebaum. Die des starken Gerbsäuregehaltes wegen als Mittel bei Diarrhöen medicinisch benutzte Rinde ist äusserst billig zu haben. Man schält sie sorgfältig, präparirt und trocknet sie auf dieselbe Weise wie Ceylonzimmt und gibt ihr dann den Zimmtgeruch dadurch, dass man die Rindenstücke mehrere Stunden in dem von der Zimmtöldestillation herrührenden Zimmtwasser liegen lässt. Dann trocknet man sie und tränkt die beiden Enden mit Zimmtöl. Hierauf werden die Röhren entweder für sich in Bündeln in den Handel gebracht oder mit echtem Cinnamomum ceylanicum in der Weise verbunden, dass die äusseren Röhren Zimmt, die inneren Guajave sind[1]).

Bier.

Ueber die Bildung von hartem und glasigem Malz haben Grüss und Schoenfeld[2]) gearbeitet und geben folgende Erklärung für diese Erscheinung. Die Glasigkeit des Malzes wird nicht durch Verkleistern der Stärkekörner, sondern durch Quellung der die Zellwände bildenden Substanzen bewirkt, sie tritt fast immer im Verein mit einer Zuckerbildung im Korne auf; während bei niedrigem Zuckergehalt die mehligen Körner zahllose kleine Stärkekörnchen enthalten, findet man diese in den glasigen Körnern nicht so zahlreich. Es scheint somit die Glasigkeit mit dem Verschwinden der kleinen Stärkekörner zusammenzuhängen, während die Mehligkeit durch die Erhaltung und vielleicht auch Neubildung (?) von kleinen Stärkekörnern beim Darrprocess bedingt wird. Es scheint demnach beim Darrprocess nicht nur eine Invertirung, sondern auch umgekehrt eine Revertirung, eine Rückbildung von Stärke aus Zucker eintreten zu können (?).

---

1) Svensk. Farm. Tidskr. 1900, May, 15.
2) Chem. Ztg. 1899, S. 939.

Ueber die Beurteilung des Brauweizens. 24 Ausstellungsbrauweizen der Jahre 1896—1899 zeigten nach Remy[1]) folgende Zusammensetzung: Hectolitergewicht 76—80 kg, Gewicht von 1000 Körnern 27,8—66,5 g, das Optimum scheint zwischen 35—45 g zu liegen, Proteïngehalt in der Trockensubstanz 10,1—15,3 %, Stärke 70,7—76,8 %. Ein guter Brauweizen soll einen niedrigen Eiweissgehalt, Mehligkeit und Feinschaligkeit, sowie eine gute Keimfähigkeit besitzen.

Darstellung eines an Maltose und ungeschwächter, Maltose bildender Diastase reichen und haltbaren Malzextractes. D. R.-P. No. 113602 von Friedr. Sauer in Wandsbeck. Die mittelst kalten Satzes in bekannter Weise und bei mässiger Temperatur nachverzuckerte und bei einer die Diastase nicht schädigenden Temperatur bis auf 50—60° Balling eingedampfte Würze wird mit Kohlensäure imprägnirt. Die Kohlensäure dient hierbei nicht nur zur Conservirung, sondern auch zur Beseitigung des faden Geschmackes des Malzextractes.

Zur Beurtheilung des Malzes; von A. Reichard[2]).

Ueber die flüchtigen Säuren in Bier fasst Ed. Spaeth[3]) auf Grund neuerer experimenteller Arbeiten seine Meinung dahin zusammen: Bei dem Sauerwerden von Bieren, und zwar besonders von solchen aus Landbrauereien, die im Winter eingebraut bis in den Herbst hinein zum Ausschank kommen, ist die Säurezunahme häufig auf eine stark vermehrte Milchsäurebildung zurückzuführen, zumal, wenn bei der Herstellung, besonders aber bei der Aufbewahrung der Biere, die so nothwendige Reinlichkeit ausser Acht gelassen wird. Derartige Biere lassen dann auch unter dem Mikroskope die meist reichliche Anwesenheit von Milchsäurebacterien erkennen. Die Essigsäure ist in vielen dieser sauer gewordenen Biere keineswegs in auffallender Weise vermehrt, ja in manchen derselben nur in einer auch in normalen Bieren vorkommenden Menge zugegen.

Nachweis von Pikrinsäure im Bier[4]). Man stellt zunächst eine Lösung von 5,0 Eisenvitriol, 5,0 Weinsäure, in 200,0 Wasser her. Zur Erhöhung des spec. Gewichts dieser Lösung mischt man sie mit der gleichen Menge einer concentrirten Kochsalzlösung. Hierdurch wird erreicht, dass die untersuchende Flüssigkeit auf der eben erwähnten Mischung schwimmt. Zur Ausführung der Untersuchung bringt man 1 cc der Lösung in ein Reagirglas, schichtet mittelst der Pipette vorsichtig 0,5 cc der zu untersuchenden Flüssigkeit darüber und fügt schliesslich noch 2 Tropfen Ammoniak hinzu. Durch leichtes Schwenken des Röhrchens erzeugt man eine Mischung der oberen Schichten im Raum von ungefähr 1 cc. Zeigt diese Schicht die grüne Farbe des Eisenvitriols, so ist Pikrinsäure nicht vorhanden, anderenfalls nimmt sie eine gesättigte rothe Farbe an.

---

1) Wochenschr. f. Brauerei 1899, S. 499; d. Chem. Ztg. 1899, Rep. 315.
2) Ztschr. f. d. ges. Brauw. 1899, 95, 110, 299, 311; Zeitschr. f. Unters. der Nahr.- u. Genussm. 1900, 269, 270.
3) Ztschr. f. analyt. Chem. 1899, No. 12.
4) Giornale Pharm. Chim. 1899, 499.

Nachweis und Bestimmung der Salicylsäure im Bier. Viele Biere, namentlich die dunkel gefärbten, enthalten eine von Brand zuerst aufgefundene und von ihm als Maltol bezeichnete Substanz, die mit Eisenchlorid eine deutliche Violettfärbung gibt. Dieses Maltol, das nach Kiliani und Balzer als Methylpyromeconsäure zu bezeichnen ist, unterscheidet sich jedoch von Salicylsäure dadurch, dass es die Reaction von Jorrissen nicht gibt. Abraham[1]) beschreibt die Ausführung dieser Reaction welche derjenigen von v. Itallie[2]) ähnelt, folgendermaassen: Die zu untersuchende Flüssigkeit wird mit 4 bis 5 Tropfen einer Kaliumnitritlösung (1 : 10) und einer gleichen Menge Essigsäure versetzt, hierauf ein Tropfen Kupfersulfatlösung (1 : 10) zugegeben und zum Sieden erhitzt. Ist Salicylsäure oder ein Salicylat zugegen, so nimmt die Mischung eine blutrothe Färbung an. Maltol gibt diese Reaction nicht. Eine zweite Reaction der Salicylsäure, die von Maltol nicht getheilt wird, beruht nach demselben Autor auf dem seinerzeit von Freyer angegebenen Verhalten gegen Bromwasser, mit dem Salicylsäure einen Niederschlag von Tribromphenolbromid gibt, während Maltol unverändert bleibt. Durch Behandlung der Säure mit einem Ueberschuss an Bromwasser in Bromkaliumlösung wird die Salicylsäure quantitativ in Tribromphenolbromid umgeändert, so dass für ein Moleculargewicht Salicylsäure 4 Atomgewichte Brom verbraucht werden. Der Bromüberschuss wird durch Zugabe von Jodkalium, wobei Jod abgeschieden wird, und nachträgliche Titration des Jods mittelst Natriumhyposulfit bestimmt. Wird der Bromüberschuss von dem ursprünglich vorhandenen Brom subtrahirt, so erhält man die an Salicylsäure gebundene Menge Brom, die auf Salicylsäure umgerechnet wird.

Millon's Reagens zum Nachweis der Salicylsäure im Bier. Einen Salicylsäurezusatz im Bier kann man mit der Millon'schen Reaction sicher nachweisen, besser als mit der Eisenchloridreaction, welche wegen eines etwaigen Gehaltes der Biere an Maltol zu Täuschung Veranlassung geben kann. Das Millon'sche Reagens kann man in der Weise anwenden, dass man sich Lösungen von Mercurinitrat und Natriumnitrit getrennt vorräthig hält und dieselben für den jeweiligen Gebrauch unter Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure mischt oder besser noch nach einander anwendet. Nach Untersuchungen von Lintner[3]) beruht die Wirksamkeit des Reagens nur auf der Anwesenheit von Mercurinitrat und salpetriger Säure neben Salpetersäure. Das Quecksilber in der Oxydulform betheiligt sich nicht an der Reaction. Die Salicylsäure verbindet sich mit dem Reagens zu Mercurisalicylsäure. Diese liefert mit salpetriger Säure eine Nitrosoverbindung, welche bei Gegenwart von Mercurinitrat mit

1) Ztschr. d. Oesterr. Ap.-V. 1900, No. 14.
2) Dies. Ber. 1899, 350.
3) Ztschr. f. angew. Chemie 1900, 707.

rother Farbe löslich ist. Die Prüfung auf Salicylsäure führt man zweckmässig folgendermaassen aus: Man kocht die zu prüfende Lösung im Reagensgläschen mit ein paar Tropfen 10%iger Mercurinitratlösung bis zu zwei Minuten, am besten fügt man 2 bis 3 Tropfen verdünnte Schwefelsäure, nicht Salpetersäure, zu (event. unter Aufkochen) und setzt unter Vermeidung eines Ueberschusses tropfenweis Natriumnitritlösung hinzu. Der Farbenton ist bei Anwendung der Schwefelsäure ein blaurother und bis zu einer Verdünnung 1:500000 wahrnehmbar.

Wein.

Ueber das Befördern der weingeistigen Gährung durch Ammoniak; von J. Nessler[1]). Von dem Verlauf der ersten Gährung hängt bis auf einen gewissen Grad die Güte des späteren Weines ab. Hier und da tritt nun, besonders bei Obst und Heidelbeerwein, die Gährung wochenlang nicht ein, oder sie verläuft so langsam, dass die Getränke im nächsten Sommer noch nicht vergohren sind und Gefahr laufen, zu verderben. Zuweilen tritt dann die Frage an den Apotheker heran, ob man durch Ammoniak die Gährung befördern kann und in welcher Verbindung und in welcher Menge es zu verwenden sei. Diese Fragen beantwortet Verf. folgendermaassen: Eine gute Gährung findet nicht statt: 1. Wenn der Wärmegrad zu niedrig ist. Bei 4° C. findet die Gährung nicht, bei 5—7° C. sehr langsam und bei 12—14° C. stark statt. Wenn nun das Obst nur 0—4° C. warm ist, an einem kalten Orte gemostet wird und der Most in einen Raum von 8—10° C. kommt, so dauert es oft wochenlang, bis der Most für eine stärkere Gährung warm genug ist. Während dieser Zeit wird es im Keller noch kälter, und so kommt es oft vor, dass Most während des ganzen Winters nicht recht gährt und der Zucker in dieser Zeit oder auch erst im Frühjahr zum Theil in Schleim statt in Weingeist übergeht und das Klarwerden des Weines verhindert. — 2. Wenn der Most keine Hefe enthält. Regnet es vor dem Ernten der Früchte längere Zeit, so können die Hefezellen von den Früchten abgewaschen werden und es vergeht längere Zeit, bis die wenigen Hefekeime, welche noch auf den Früchten waren, sich hinreichend entwickelt haben, um eine stärkere Gährung hervorzurufen. In solchen Fällen ist es von Vortheil, Edelhefe (aus der Weinbauschule in Geisenheim), Hefe von gutem Wein oder auch ganz frische Presshefe (100 g auf 1 hl) zuzusetzen. Am besten wird die Hefe erst in einer kleinen Menge Most vertheilt und dieser an einen Ort von 14—16° C. gestellt, bis er stark gährt, dann mischt man diesen mit dem übrigen Most. — 3. Bei Mangel an Nährstoffen für die Hefe. Früchte, die auf einem sehr armen, nicht gedüngten Boden gewachsen sind, enthalten in ihrem Saft zuweilen so wenig Stick-

1) Südd. Apoth.-Ztg. 1900, S. 761.

stoff, dass eine gute Entwickelung der Hefe nicht stattfindet. Diesem Mangel kann man am einfachsten durch Zusatz von 20—30 g Salmiak auf 1 hl Most abhelfen. Es empfiehlt sich immer zuerst für den richtigen Wärmegrad, etwa durch Erwärmen eines Theils der Flüssigkeit in ganz blanken kupfernen oder irdenen, bezw. gläsernen Gefässen (zu vermeiden sind solche von Eisen) und Zurückgiessen und, wie oben angegeben ist, für Hefe zu sorgen und erst dann, wenns nöthig ist, Salmiak zuzusetzen.

Die Ursache des Trübwerdens der Weine liegt nach Richard Meissner[1]) darin, dass im vorher klaren Wein nach und nach sich entweder Organismen stark vermehren oder sonst in den Wein gelangen, oder chemische Verbindungen in fester Form sich ausscheiden. Die Veranlassung hierzu kann in einer nicht sachgemässen Weinbehandlung oder einer solchen chemischen Zusammensetzung des Weines liegen, die eine Bildung der trübenden Bestandtheile ermöglicht. Hat man sich in erster Linie Klarheit über das Wesen der Trübung verschafft, so lässt sich schon aus dem mikroskopischen Befund allein in vielen Fällen die weitere Behandlung des trüben Weines zwecks Klärung angeben. Verf. erläutert dies näher, indem er sich auf solche Fälle beschränkt, in welchem der mikroskopische Befund Hefe als Veranlasser des Umschlagens der Weine ergab.

Ueber das Klären der Moste zu Champagnerweinen mit Tannin und Hausenblase berichtete F. Jean[2]). Die Moste enthalten Eiweissstoffe, welche durch Tannin gefällt werden müssen, um ein Dickflüssigwerden des Weines zu verhindern. Die Klärung geschieht durch Zusatz von Hausenblase, welche auf die Farbe und das überschüssige Tannin wirkt. Wird das Klären nicht gut durchgeführt, so enthält der Wein der Haltbarkeit schädliche, stickstoffhaltige Stoffe. In der Bourgogne werden auf 2 hl Most 10 bis 20 g Tannin und 1 bis 5 g Hausenblase zugesetzt. Das im Weine enthaltene Tannin stammt aus den Traubenkämmen und Kernen, die adstringirenden Stoffe bestehen in einer der Gerbsäure analogen Säure, welche Eiweiss und Gelatine fällen kann, und einer zweiten Säure, Oenogallussäure, die diese Stoffe nicht fällt. Die Säuren der Moste lösen zwar etwas gerbsaures Albumin und gerbsaure Gelatine, diese schaden aber im Schaumweine nicht. Die Tanninmenge, welche durch die Eiweissstoffe des Mostes gefällt wird, wird bestimmt, indem man 10 cc desselben mit Jodlösung titrirt; dann werden zu 100 cc desselben Mostes 0,1 g Tannin zugesetzt, geschüttelt und filtrirt und 10 cc des Filtrates wieder mit Jodlösung titrirt. Die Jodlösung ist auf 0,01 g reines Tannin eingestellt. Aus der Differenz der beiden Titrationen erhält man die aus 1 Liter Most ausgefällte Tanninmenge in Gramm.

Ueber die wirthschaftliche Bedeutung einer rationellen Verbesserung des Weines und deren gesetzgeberische Berücksichtigung; von W. Möslinger[3]).

---

1) Weinbau und Weinhandel 1899, 17, 419—420; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1900, 576. 2) Chem. Ztg. 1899, Rep. 305.
3) Ztschr. f. öff. Chem. 1899, 315; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1900, 200.

Zur Beurtheilung der Medicinalweine; von F. Tretzel[1]).

Untersuchungen zur Weinfrage. Ueber das Maass des bei der rationellen Weinverbesserung nöthigen Wasserzusatzes hat Kulisch[2]) mit 1898er Mosten Versuche in etwas grösserem Umfange (mit je 100 Liter) angestellt. Nach ihm spielt die Erhöhung des Alkoholgehaltes durch Zuckerzusatz bei der Weinverbesserung die Hauptrolle, während die Verminderung der Säure durch Wasserzusatz schon deshalb nicht die ihr sonst zugeschriebene Bedeutung besitzt, weil die Säure geringer Jahrgänge sich von selbst in sehr starkem Grade vermindert. Unter den Versuchsweinen waren diejenigen bei weitem die besten, welche nur mit Zucker oder wenigstens ganz mässigen Wassermengen verbessert waren. Obwohl die Säure der Versuchsmoste 13—14 ‰ betrug, war ein Wasserzusatz von 25 Liter auf 100 Liter Most in allen Fällen vollständig ausreichend. Diese Vermehrung war also durchweg genügend. Dennoch lieferten dieselben Moste bei einer Verlängerung von 100 auf 200 noch immer Weine, welche den jetzt gültigen Grenzzahlen entsprechen. Diese letzteren reichen also nicht aus, die Zusätze auf die zur Verbesserung nothwendigen Mengen einzuschränken. Bezgl. des Vorschlages von Möslinger, den Säurerest zur Beurtheilung heranzuziehen, führt Verf. an, dass nach seinen Erfahrungen übermässig verlängerte Weine häufig einen wesentlich höheren Säurerest als 0,28 g aufweisen. Hinsichtlich der Tresterweine ist zuzugeben, dass dieselben, wofern sie nicht unter Weinsäurezusatz dargestellt werden, in der Regel einen unter 0,28 g liegenden Säurerest haben. Doch kann durch Zusatz von Weinsäure, die nach Möslinger ohne Einfluss auf die Höhe des Säurerestes sein soll, nach Verf. dennoch eine nicht unbeträchtliche Erhöhung desselben hervorgebracht werden. Unter Weinsäurezusatz hergestellte Rosinenweine gaben gleichfalls hohe Säurereste. Schnell[3]) bemängelt die Versuche von Kulisch und die daraus gezogenen Schlüsse. Unter den von letzterem benutzten Weinen sind zweifellos die Moselweine, die nach einer Vermehrung von 100 % noch 0,16 g Mineralstoffe in 100 cc enthielten, ganz abnorme Producte. Die Ergebnisse, welche an solchem Material gewonnen wurden, können daher für die Allgemeinheit nicht als beweisend angesehen werden. Schnell hat Untersuchungen an ganzen Fudern ausgeführt, da in 100 Liter die Gährung auch noch anders verläuft, als im grossen. Seine Untersuchungen beziehen sich übrigens nicht auf gallisirten Most, sondern auf die Umgährung mit Zuckerlösung versetzter Naturweine. Die Versuche erstreckten sich auf 26 Fuder verschiedener 1896er Kalkweine von der Obermosel, deren Säuregehalte von 0,78 bis 1,25 g, deren Alkohol von 3,64 bis 5,32 g und deren Asche von 0,151 bis 0,210 g in 100 cc schwankten.

1) Pharm. Ztg. 1900, S. 414.
2) Weinbau u. Weinhandel 18, 18; d. Ztschr. f. angew. Chem. 1900, S. 200.
3) Weinbau u. Weinhandel 18, 44; d. Ztschr. f. angew. Chem. 1900, S. 245.

Der Zusatz an Zuckerlösung war so bemessen, dass die durch die Verdünnung zu erzielenden Säuregrade zwischen 0,80 und 0,50 g liegen mussten; die hierdurch hervorgerufene Vermehrung lag im Verhältniss von 100 : 121 bis 100 : 190. Bei der Untersuchung nach dem Abstich zeigten 22 Weine weniger als 0,14 % Asche, fünf weniger als 1,0 g Extractrest, einer sogar unter 0,5 g Extract. Die Grenzzahlen liessen also meistens nicht einmal die nothwendige Vermehrung zu. Eine Säureabnahme bei der Gährung war bei keinem dieser Versuche zu beobachten; ja es liess sich sogar eher eine geringe Zunahme des Säuregehaltes feststellen. Der Säurerückgang scheint ganz allgemein nur bei der Vergährung ungezuckerter Moste vorzukommen und mag da 0,23—0,4 g pro 100 cc betragen; bei als Most gezuckerten Weinen ist die Säureabnahme jedenfalls viel geringer, unter Umständen sogar gleich Null. Die Säureverminderung hat also für die praktische Ausgestaltung eines künftigen Weingesetzes nicht den allergeringsten Wert. — Mit dem Möslinger'schen Säurerest hat Schnell günstigere Erfahrungen gemacht, als Kulisch.

Einige in der oenochemischen Versuchsstation zu Geisenheim gesammelte Erfahrungen über die *Weinanalyse* theilte Fr. Bolm[1]) mit. I. Bestimmung des spec. Gewichtes und des Alkohols. Zur Vereinfachung der Berechnung empfiehlt Verf. einen einfachen Kunstgriff, indem man eine sogenannte corrigirte Tara des Pyknometers zu Grunde legt. Man erhält dieselbe, wenn man von dem Gewichte des mit Wasser gefüllten Pyknometers 50 subtrahirt. Man benutzt hierzu ein Pyknometer dessen Fassung an Wasser zwischen 49,96 g und 50,04 g beträgt, was bei den käuflichen Pyknometer fast stets der Fall ist, event. ist es ein leichtes, ein Pyknometer auf etwa 50 g zu aichen. Zieht man nun die corrigirte Tara von dem Gewicht des mit Wein gefüllten Pyknometers ab, so hat man nur nöthig die Differenz mit 0,02 zu multipliciren, um das spec. Gewicht zu erfahren. Ein Beispiel möge die Rechnung erläutern:

Angenommen ein Pyknometer, welches leer 17,4872 g wiegt, fasse 49,9673 g Wasser (Mittel von 3 Einstellungen), dann ist die corrigirte Tara $49{,}9673 + 17{,}4872 = 67{,}4545 - 50 = 17{,}4545$ g. Es möge nun das Pyknometer + Wein 67,1415 g wiegen, dann ist das spec. Gewicht des Weines $= (67{,}1415 - 17{,}4545) \times 0{,}02 = 49{,}6870 \cdot 0{,}02 = 0{,}99374$, während nach der üblichen Berechnung dasselbe $= \frac{67{,}1415 - 17{,}4872}{49{,}9673} = 0{,}99373$ sein würde. Die Differenz ist also so gering, dass man sie vollständig vernachlässigen kann, namentlich da die gewöhnlichen Versuchsfehler erheblich grössere Differenzen veranlassen.

Verf. weist ferner darauf hin, dass die Befürchtungen, dass sich das Gewicht der Pyknometer sowie der Wasserinhalt durch längeren Gebrauch wesentlich verändere, vollständig unbegründet sind. Zur Vereinfachung der Alkoholbestimmung in den Fällen, wo es nicht auf absolute Genauigkeit ankommt, empfiehlt Verf.

1) Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1900, 667.

direkt 50 cc mit einer Mohr'schen Pipette, welche bei 15° 50 g Wasser ausfliessen lässt, abzumessen und in ein Pyknometer abzudestilliren. Die Resultate differiren auf diese Weise um nicht mehr als 0,1 g auf 100 cc von den nach der amtlichen Vorschrift erhaltenen. — II. Bestimmung des Extractes und des Glycerins. Verf. weist darauf hin, dass es, um stets gleichmässige Resultate bei der Glycerinbestimmung zu erhalten, nöthig sei nicht nur die Grösse des Wägegläschens (ein etwa 100 cc fassendes Erlenmeyer'sches Kölbchen mit eingeschliffenem Stöpsel), sondern auch die Grösse des Trockenraumes, sowie der erforderlichen Zugöffnungen genau festzusetzen. Zur Wägung des hygroskopischen Extractes empfiehlt Verf. die Extractschaale in einem leichten passenden Wägegläschen zu wägen, welches etwas mit conc. Schwefelsäure getränkten Asbest oder Bimstein enthält. — III. Bestimmung der Mineralbestandtheile. Die Veraschung extractreicher Süssweine lässt sich am raschesten bewerkstelligen, wenn man die etwa 100 cc fassende Platinschaale schräg stellt und unter zeitweiligem Drehen derselben den höheren, vom Extract nur noch benetzten Theil erhitzt. Wenn das Extract nicht mehr fliesst, so erhitzt man den Rand der Schaale so lange, bis sich die Kohle ablöst. Man kann nun ohne Verlust bringendes Aufblähen solange erhitzen, bis die Verkohlung vollständig ist. Das Befeuchten der nach der amtlichen Vorschrift erhaltenen Asche mit Ammoncarbonat kann unter Umständen, wie Rössing dieses für die Mineralbestimmung im Wasser nachgewiesen hat, Verluste durch Umsetzung von Calcium- und Magnesiumsulfat in Calcium- und Magnesiumcarbonat bewirken. Rössing ersetzt deshalb das Ammoncarbonat durch Kohlensäurehaltiges Wasser. Für die Weinanalyse sind wegen des Fehlens von Calcium- und Magnesiumsulfat die erwähnten Verluste in den meisten Fällen nicht zu befürchten, Verf. empfiehlt aber trotzdem die Anwendung von freier Kohlensäure an Stelle von Ammoncarbonat, oder aber die Asche ohne solche Behandlung direkt zu wägen, da hierdurch Fehler kaum bedingt sind. — IV. Zur Bestimmung der freien Säuren empfiehlt Verf. die Verwendung von $^1/_3$ n-Lauge, welche bei Anwendung von 25 cc Wein 0,01 g Weinsäure pro 100 cc anzeigt. Verf. giebt zugleich eine Tabelle zur Berechnung der Gesammtweinsäure bei Anwendung von $^1/_3$ n-Lauge. — V. Die Zuckerbestimmung. Damit bei der Zuckerbestimmung die Fehlingsche Lösung stets ausreicht, empfiehlt Bolm etwas stärker zu verdünnen, als die amtliche Vorschrift angiebt und möglichst abgerundete Zahlen zu verwenden um die Berechnung zu erleichtern, einen Wein mit einem Extractgehalt von z. B. 17,4 g würde man praktisch also auf das 20fache verdünnen. — Wie Verf. durch vergleichende Untersuchung feststellen konnte ist die von Barth befürwortete Entfernung der Gerbsäure auch bei stark gerbsäurehaltigen Weissweinen nicht nöthig. Anstatt das Kupferoxydul zu reduciren empfiehlt Verf. erneut die von Farnsteiner vorgeschlagene Wägung als Kupferoxyd, welches man durch

Glühen im Luftstrom erhält. Das gefundene Kupferoxyd rechnet man durch Multiplication mit 0,799 (Cu = 63,6 O = 16) auf Kupfer um.

Zur Extractbestimmung im Wein trocknet Hubert[1]) 5 cc Wein, die durch mehrere Stücke sehr porösen Filtrirpapiers von Schleicher und Schüll aufgesaugt sind, auf einem Uhrglase 4 Stunden lang bei 50° C. im luftverdünnten Raume. In einen Trockenbehälter wurde eine Schaale mit conc. Schwefelsäure gestellt und darüber das Uhrglas mit dem Weine gehängt. Der geschlossene Apparat wurde dann in warmes Wasser von 50° C. getaucht und die Luft im Apparate verdünnt, während die Temperatur 4 Stunden beibehalten wurde. Bei geringerer Trockenzeit wurden schwankende Werthe erhalten, während sich bei 4- bis 5 stündigem Erwärmen constante Resultate ergaben.

Bestimmung von Aldehyden im Wein. M. Ripper[2]) hat Untersuchungen angestellt, um nachzuweisen, ob ausser der aldehydschwefligen Säure noch andere Aldehydverbindungen im Weine vorhanden sind. Es zeigte sich, dass alle untersuchten Weine die den Aldehyden bezw. Ketonen eigenthümlichen Reactionen geben; bei den ganz jungen Weinen, die noch auf Hefe lagerten, war die Aldehydreaction stets stärker als bei ausgebauten Weinen. Sehr alte Weine lieferten die Reaction wieder stärker, ebenso zeigten Südweine mit sogenanntem trockenen Geschmacke auffallend starke Reaction. Ob diese Aldehyde im Weine als solche vorhanden sind, oder aber durch Erhitzen des Weines — wie die aldehydschweflige Säure — erst gebildet werden, bezw. als Spaltungsproducte auftreten, konnte Verf. nicht nachweisen. Zur Bestimmung der Aldehyde schlägt Verf. folgende Methode vor. 50 cc Wein werden mit 5 cc Schwefelsäure (1 : 3) versetzt und mit n/50 Jodlösung unter Zusatz von Stärkelösung titrirt. Hierauf werden 50 cc Wein mit 50 cc n/50 saurer schwefligsaurer Kaliumlösung in einem 150 cc-Kölbchen versetzt, verschlossen und 1/4 Stunde beiseite gestellt. Hierauf werden 5 cc Schwefelsäure (1 : 3) hinzugegeben und mit n/50 Jodlösung titrirt. Während der Einwirkung des sauren schwefligsauren Kaliums auf den Wein bestimmt man den Jodwerth von 50 cc der n/50 sauren schwefligsauren Kaliumlösung. Der Jodverbrauch für 50 cc Wein wird von den Jodmengen subtrahirt, welche 50 cc Wein mit den zugesetzten 50 cc sauren schwefligsauren Kaliums verbrauchen. Diese Differenz wird von der Jodmenge, welche 50 cc n/50 $KHSO_3$ erfordern, in Abzug gebracht, der Rest entspricht der in 50 cc Wein vorhandenen Aldehydmenge. Man berechnet auf Acetaldehyd.

Bestimmung des Glycerins in vergohrenen Flüssigkeiten; von J. Laborde[3]). Das Glycerin wird aus den vergohrenen Flüssigkeiten extrahirt und mit Schwefelsäure verkohlt. Die Reaction

1) Chem. Ztg. 1900, Rep. 168.
2) Ztschr. landw. Verst. Oesterr. 1900, S. 26; d. Chem. Ztg. Rep. 1900, S. 64.
3) Annal. chim. anal. 1899, 76 u. 110; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1900, 193.

verläuft nach der Gleichung $C_3H_8O_3 + H_2SO_4 = 3C + SO_2 + 5H_2O$. Die Kohle wird gewogen und durch Multiplication des Gewichtes mit 2,56 erhält man das Gewicht des Glycerins. I. Bestimmung des Glycerins in Flüssigkeiten mit weniger als 0,5 g Zucker in 100 cc. 50 cc der Flüssigkeit werden zusammen mit etwa 100 g grobem Bleischrot in einen Kolben von 150 cc Inhalt gebracht und bis auf 2—3 cc abdestillirt. Zu dem Rückstande giebt man nach dem Abkühlen unter fortwährendem kräftigen Schütteln nach und nach 1—2 g feinpulvrigen gelöschten Kalk. Man fügt dann 75 cc einer Mischung von 2 Vol. Aether und 1 Vol. Alkohol hinzu, schüttelt tüchtig und filtrirt ab. Die Extraction wird noch einmal mit 50 cc und einmal mit 40 cc Aether-Alkohol wiederholt, schliesslich wird das Filter mit derselben Mischung ausgewaschen. Das farblose, in einem Kolben mit flachem Boden von 250 cc Inhalt gesammelte Filtrat wird mit 10 Tropfen Schwefelsäure versetzt und bis auf einige cc abdestillirt. Man giebt dann 25 cc Wasser hinzu kocht auf 2 cc ein und fügt 6 cc conc. Schwefelsäure hinzu, verschliesst den Kolben mit einem Kautschuckstopfen mit einem 50 cm langen Steigerohr und erhitzt auf einem Sandbade, sodass die Flüssigkeit in höchstens 1 Minute eine Temperatur von mindestens 150° erreicht. Alsbald beginnt die Flüssigkeit unter Entwicklung von schwefliger Säure und weissen Säuredämpfen sich zu schwärzen. Die Temperatur steigt auf etwa 200° und bleibt infolge des Zurückfliessens von Wasser ungefähr auf dieser Höhe; wenn die Reaction im Gange ist, kann man die Wärmezufuhr mässigen. Nach einigen Minuten ist die Reaction beendet; die Kohle schwimmt dann in mehr oder weniger dicken Stücken in der Säure. Besonderer Werth ist darauf zu legen, dass sich die Kohle nicht feinpulvrig, sondern in groben Stücken abscheidet; bei Einhaltung der angegebenen Vorschrift gelingt dies leicht. Nach dem Erkalten giebt man in den Kolben 5 cc verdünnte Salzsäure und erhitzt aufs Neue auf dem Sandbade bis zum Erscheinen von weissen Säuredämpfen. Dann wäscht man die Kohle mit Wasser aus zuerst durch Dekantiren, bringt schliesslich die ganze Kohle auf ein Filter, spritzt sie dann mit Wasser in eine Platinschaale, giebt einige cc Ammoniak hinzu und verdampft das Wasser bei 110°. Das Trocknen muss zuletzt langsam geschehen, damit die Kohle nicht verspratzt. Alsdann erhitzt man die Platinschaale bis nahe zur Rothgluth ohne diese jedoch zu erreichen, da sonst die Kohle verbrennen kann; die grobkörnige glänzende Kohle entflammt indessen nur schwer. Man wägt die Kohle, verascht sie und zieht das Aschengewicht ab. Durch Multiplication des Gewichtes der Kohle mit 2,56 erhält man das Gewicht des Glycerins. — II. Bestimmung des Glycerins in Flüssigkeiten mit 0,5—2 g Zucker in 100 cc. Man verfährt in gleicher Weise wie unter I, nur giebt man zu der bis zur Syrupconsistenz abdestillirten Flüssigkeit 2 g gelösten Kalk der mit etwas Alkohol angefeuchtet ist. Nach nochmaligem Zusatz von etwa pulverförmigen Kalk zieht man die Masse wie vorher mit Aether-

Alkohol aus. — III. Bestimmung des Glycerins in Flüssigkeiten mit mehr als 2 g Zucker in 100 cc. Man nimmt soviel Flüssigkeit in Arbeit, dass sie nicht mehr als 5—6 g Zucker enthält und concentrirt sie nach Zugabe von Bleischrot bis zur Syrupconsistenz. Alsdann giebt man Kalk hinzu, der mit 10—20 cc Alkohol von 50 Vol. % gemischt ist, und zwar höchstens so viel als die Flüssigkeit Zucker enthält. Zu der tüchtig durchgeschüttelten Masse giebt man, zuerst langsam, 100—200 cc Alkohol von 80 Vol. % wobei unlöslicher Zuckerkalk sich abscheidet. Man erhitzt die Flüssigkeit auf dem Wasserbade auf 75° und lässt erkalten. Den Niederschlag wäscht man nicht aus, sondern verwendet einen aliquoten Theil des Filtrates. Letzteres enthält noch kleine Mengen Zucker. Man behandelt die Flüssigkeit weiter wie unter I beschrieben ist, d. h. man versetzt sie aufs Neue mit Kalk, dampft ein, und zieht mit Aether-Alkohol aus u. s. w. Die Beleganalysen führten zu sehr guten Ergebnissen, auch bei Gegenwart von viel Zucker.

Einige Notizen über den Gehalt an flüchtigen Säuren im Wein; von Giulio Morpurgo[1]). Durch Destillation wird nicht nur die freie Essigsäure, sondern auch die gebundene gewonnen; beim Destilliren von Natriumacetat mit Weinsäure, Weinstein oder Gerbsäure wird die Essigsäure völlig übergetrieben. Bei dem üblichen Verfahren der Bestimmung der flüchtigen Säuren (50 cc mit Wasserdampf äuf 200 cc destillirt) wird nicht die Gesammtmenge der flüchtigen Säuren übergetrieben. Verf. verdünnt 25 cc Wein mit 50 cc Wasser und destillirt mit Wasserdampf 250 cc über; das Volumen des Weines soll während der Destillation constant bleiben, und das Wasser, au sdem der Wasserdampf erzeugt wird, kohlensäurefrei sein. Weine, welche nach diesem Verfahren mehr als 0,28 % flüchtige Säuren enthalten, sollen mit Wasser soweit verdünnt werden, dass in 25 cc nicht mehr als 0,07 g enthalten sind. Der normale Gehalt der italienischen Weissweine an flüchtigen Säuren ist 0,10 bis 0,18 % bei 0,55 bis 0,70 % Gesammtsäure, 2,1 bis 2,3 % Extract und 12 bis 14 Vol.% Alkohol. Wollte man an diese Weine dieselben Anforderungen stellen wie in Deutschland, so wäre der grösste Theil zu beanstanden. Trotz des hohen Essigsäuregehaltes und des Vorhandenseins von Essigbacterien halten sich die Weine ziemlich gut, so lange ihr Alkoholgehalt von 12—14 % nicht durch Wasserzusatz oder Verschnitt mit leichten Weinsorten vermindert wird.

Ueber die Bestimmung der Bernsteinsäure in gegohrenen Flüssigkeiten; von Laborde und L. Moreau[2]). Die Verff. haben eine Methode ausgearbeitet, welche die Mängel der bisherigen Verfahren nicht mehr besitzt:

Eine bestimmte Menge der Flüssigkeit (50—100 cc) wird mit 20 g

---

1) Oesterr. Chem. Ztg. 1899, 209; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1900, 191.

2) Ann. Inst. Pasteur 1899, 657; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussmittel 1900, 719.

weissem, ein wenig grobkörnigem Sand, der vorher mit Salzsäure gewaschen und dann ausgeglüht ist, vermischt. Man verdampft auf dem Wasserbade in einer flachen Porcellanschaale zur Trockne, wobei auf eine gute Mischung des Sandes mit der Flüssigkeit zu achten ist. Nach dem Erkalten lässt man die hart gewordene Masse einige Stunden an der Luft stehen, wodurch sie erweicht und sich nun leicht in einen Kolben von 250 cc überführen lässt. Nachdem man die noch etwa in der Schaale befindlichen Reste mit neuem Sand und Aether nachgespült hat, giebt man in den Kolben 100 g Schrotkörner (Grösse No. 4) und 30 cc Aether, schüttelt das Ganze tüchtig durch und filtrirt durch ein glattes Filter. Das Ausschütteln wird bis zur völligen Erschöpfung wiederholt, und von den vereinigten Auszügen der Aether abdestillirt. Den Rückstand löst man in ein wenig kochendem Wasser, giebt einige Tropfen Phenolphthaleïn und darauf langsam $^1/_{10}$ N-Kalilauge hinzu. Nach erfolgtem Farbenumschlag setzt man einen Ueberschuss an Kalilauge hinzu, ungefähr die Hälfte der schon angewandten Menge, dampft zur Verseifung der Glycerinester die Flüssigkeit auf dem Wasserbade ein, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, titrirt das freie Alkali durch Zusatz von überschüssiger $^1/_{10}$N-Schwefelsäure zurück, kocht zur Vertreibung der Kohlensäure einen Augenblick auf und bestimmt die überschüssige Schwefelsäure durch $^1/_{10}$N-Kalilauge. Hieraus berechnet man die Gesammtmenge der vorhandenen Bernsteinsäure. Man erhält nach diesem Verfahren um etwa 0,1 bis 0,2 ‰ zu hohe Zahlen, namentlich bei den gewöhnlichen jungen Weinen, da ein Theil der flüchtigen Säuren beim Eindampfen nicht vollständig vertrieben werden kann. Dieser Fehler lässt sich jedoch vollständig dadurch beseitigen, dass man die mit Kali gesättigte Flüssigkeit mit Weinsäure versetzt und die flüchtigen Säuren destillirt. Den freie Weinsäure enthaltenden Rückstand behandelt man, wie oben angegeben. Hierbei geschieht es häufig, dass kleine Mengen Weinsäure gleichzeitig mit der Bernsteinsäure in den ätherischen Auszug übergehen. Man muss dann die Weinsäure als Weinstein entfernen. Hat man es mit unvollständig vergohrenen Flüssigkeiten zu thun, die mehr als 10 % Zucker enthalten, so muss man diesen erst durch Eindampfen der Flüssigkeit mit 10—20 cc Alkohol entfernen. Darauf bringt man nach und nach 50 cc Aether in den Kolben, schüttelt tüchtig mit Schrot und verfährt im Uebrigen nach der oben angegebenen Methode.

Zustand und Bestimmung des gebundenen Schwefels in Weissweinen; von Ch. Blarez und R. Tourrou[1]). In Weissweinen, die in geschwefelte Fässer abgezogen oder direct mit schwefliger Säure oder schwefligsauren Salzen behandelt wurden, befindet sich der Schwefel in drei Zuständen: 1 als schweflige Säure in freiem Zustande oder als Bisulfit; 2. als schweflige Säure in Verbindung mit aldehyd- oder ketonartigen Substanzen (organisch gebundene schweflige Säure) 3. als Schwefelsäure an Kalium gebunden. Bei der Bestimmung der Schwefelsäure ergaben sich oft Schwierigkeiten in Folge der Oxydation der schwefligen Säure. Beim Fällen des Baryumsulfates in der Kälte erhält man oft ein anderes Ergebniss als in der Hitze; ferner ist es von Bedeutung, ob man die Bestimmung rasch oder langsam ausführt. Zur Bestimmung der einzelnen Formen unter denen der Schwefel im Weine vorhanden ist, wird folgendes Verfahren empfohlen: 1. Bestimmung der freien und an Alkali gebundenen schwefligen Säure durch directes Titriren mit Jod. 2. Bestimmung der Schwefelsäure als Baryumsulfat. 3. Bestimmung des gesammten Schwefels nach

1) Journ. Pharm. Chim. 1899, 583; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1900, 194.

Oxydation zu Schwefelsäure. 100 cc Wein werden mit Bromwasser bis zur rothbraunen Färbung versetzt und die Mischung 1/2 Stunde an einen warmen Orte stehen gelassen; dadurch wird die gesammte schweflige Säure zu Schwefelsäure oxydirt. Die Differenz der Schwefelsäure nach und vor der Oxydation entspricht der vorhandenen gesammten schwefligen Säure, nach Abzug der freien schwefligen Säure erthält man die Menge der organisch gebundenen schwefligen Säure.

Ein der Salicylsäure ähnlicher Körper in portugiesischen Weinen. Auf eine Fehlerquelle bei der Prüfung auf Salicylsäure in Weinen machte J. Ferreira da Silva [1]) in der Pariser Akad. des Sciences aufmerksam. Mehrere portugiesische Weine wurden neuerdings für salicylsäurehaltig von den Zollämtern in Brasilien erklärt, weil die Analyse Spuren dieser Säure angezeigt hatte. Verf. hat nun die officielle deutsche Methode geprüft, indem er 50 cc angesäuerten Wein (nicht mehr) mit einem Gemisch aus gleichen Volumen Aether und Petroläther schüttelte, und ebenso die Methode von Petlet, Grobert und Baudrimont, welche seit 1889 in brasilianischen Laboratorien in Gebrauch ist. Die deutsche Methode gab mit Eisenchlorid in den untersuchten portugiesischen Weinen niemals eine violette Färbung, diese Methode ist genau und scharf. Bei der Methode von Petlet, Grobert erhielt Verf. mit verschiedenen Proben entweder eine schwache Rosafärbung oder eine roth-violette, so dass der Chemiker Salicylsäure als vorhanden annehmen muss. In gewissen portugisischen Weinen trifft man also eine Substanz an, welche viel Aehnlichkeit mit Salicylsäure hat und durch Aether in genügender Menge extrahirbar ist, um mit Eisenchlorid eine der Salicylsäure ähnliche Reaction zu geben. 1890 hat bereits L. Medicus auf der Versammlung bayerischer Chemiker in Erlangen auf ein ganz ähnliches Verhalten bei Weinen aus österreichischen und deutschen Trauben aufmerksam gemacht und geglaubt, dass die der Salicylsäure sich analog verhaltende Substanz aus den Weintraubenkämmen herrührt.

Zum Nachweis des Farbstoffes der Früchte von Sambucus ebulus (Attichbeeren) im Wein dienen nach Radulescu [2]) folgende Reactionen: 1. Verdünnte Natronlauge giebt eine smaragdgrüne Farbe, die nach 10 bis 15 Minuten grasgrün wird. — 2. Natriumbicarbonat nach und nach bis zur alkalischen Reaction zugesetzt, erzeugt indigoblaue Färbung. — 3. Zinnchlorür ruft eine tief violette Farbe hervor. — 4. Kupfersulfat giebt eine tiefblaue Farbe. — 5. Bleioxyd giebt in der Kälte nach der Filtration eine blaue, in der Wärme eine grünliche Färbung. — 6. Zinkjodid giebt in der Kälte, mit wenig Reagens, violette, in der Wärme, mit überschüssigem Reagens, indigoblaue Färbung; bei auffallendem Lichte rosa irisirend. — 7. Mangansulfat erzeugt tiefrothe Farbe. Diese Reactionen treten für Weissweine, die mit Attichbeerensaft gefärbt

1) Compt. rend. 131, 423.
2) Bul. Societat. d. Sciint. din Bucuresci 1899, 636.

sind, sehr deutlich ein. Ist dem Wein jedoch eine grössere Menge Rothwein beigemischt, so sind die Reactionen unsicher. Im Spektralapparate verdeckt Attichbeerensaft fast vollkommen die 6 Farbbänder, während das rothe Band zwischen dem 78. bis 88. Theile intact bleibt. In gleicher Weise verhält sich ein mit Attichbeerensaft versetzter Weisswein. Rothwein jedoch, der nur wenig Attichbeerensaft enthält liefert, fast ein gleiches Bild wie reiner Rothwein.

Der Milchsäurestich der Obst- und Traubenweine; von H. Müller-Thurgau[1]).

Ueber die Mannitgährung im Wein; von W. Seifert[2]).

Vergleichende Analyse einiger mit Alkohol stumm gemachter Naturweine vor und nach der Gährung; von Jules Wollf[3]).

Ueber die Weine, welche aus nach dem Zerquetschen erhitzten Weintrauben erhalten werden; von A. Rosenstiehl[4]).

Einige Analysen von modernen „trockenen" Schaumweinen theilten O. Rosenheim und Ph. Schidrowitz[5]) mit.

Beiträge zur Kenntniss der Tresterweine lieferten Fresenius und Grünhut[6]). Ausser den bisher bekannten Anhaltspunkten halten sie für diese Frage das Verhältniss der Weinsäure zur Gesammtalkalinität der Asche, bezw. zur Alkalinität des in Wasser löslichen Theiles der Asche für sehr beachtenswerth, da normale Weine einen beträchtlichen Theil der Weinsäure an Erdalkalien gebunden enthalten, während sie in Tresterweinen meist nur als Weinstein vorkommt. Selbst bei Weinen, deren Extractgehalt an der Grenze liegt, beträgt die an Erdalkalien gebundene Weinsäure ca. 0,1 g auf 100 cc, in Tresterweinen ist sie viel geringer, wenn dieselben nicht unter Zuhülfenahme von Weinsäure hergestellt wurden. Dieses Merkmal gilt jedoch nur für Weissweine; denn auch normale Rothweine enthalten nach ihrer Herstellungsweise durch Auslaugen der Trester verhältnissmässig wenig an Erdalkalien gebundene Weinsäure. Die Einwände Kulisch's und Anderer gegen die gebräuchliche Ermittelung des Weinsteins durch Bestimmung der Alkalinität des in Wasser löslichen Theiles der Asche sind nicht stichhaltig. Man erhält gute Resultate, wenn man die Weinasche mit 25 cc Wasser auskocht und nach dem Filtriren noch achtmal mit im Ganzen 30 cc siedendem Wasser nachwäscht. Zur Beantwortung der Frage, ob einem Weine organische Säuren zugesetzt wurden, ermittelt man den Alkalinitätsfactor, d. h. die Alkalinität von 0.1 g Asche in Cubikcentimetern Normal-Kalilauge. Dieser beträgt bei normalen Weinen 0,8 bis 1,0; bei Zusatz organischer Säuren erhöht er sich, während er durch zu starkes Schwefeln herabgedrückt wird. Die obere Grenze

1) Weinbau u. Weinhandel 1899, 486; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1900, 716.

2) Allgem. Weinztg. 1899, 153; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1900, 180.

3) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1900, 235.

4) Compt. rend. 1899, 1050; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1900, 188.

5) Analyst 1900, 6; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1900, 714.

6) Chem. Ztg. 1899, Rep. 323.

des Gerbstoffgehaltes liegt bei Weissweinen bei 0,02 g in 100 cc. Bei rothen Tresterweinen ist der Gerbstoffgehalt ein geringerer, als in normalen Rothweinen, da die Rothweintrester bereits mehr extrahirt sind. Nach Barth muss in normalem Weine mit zunehmendem Gerbstoffgehalt auch der Extractgehalt steigen, und zwar um das fünffache desselben. Nach den Versuchen der Verfasser ist dies etwas zu hoch, jedoch kann man das vierfache annehmen. Die Ermittelung des Säurerestes nach Möslinger ist nur in beschränkter Weise zur Erkennung der Tresterweine brauchbar, da die meisten derselben einen Säurerest über 0,28 zeigten. Zur Berechnung der in verschiedenen Bindungsformen vorhandenen Weinsäure geben die Verfasser folgende Anhaltspunkte. Ist die Gesammtacidität des die Gesammtweinsäure enthaltenden Weinsteins in Cubikcentimetern Normal-Kalilauge gleich der Gesammtalkalinität der Asche oder kleiner, so ist alle Weinsäure als halbgebundene vorhanden. Ist die Acidität grösser, so ist freie Weinsäure vorhanden, und zwar für jeden cc des Ueberschusses 0,15 g. Die halbgebundene findet man aus der Alkalinität der Asche durch Multiplication mit 0,15. Ist die Acidität gleich der Alkalinität des in Wasser löslichen Theiles der Asche oder kleiner, so ist alle Weinsäure als Weinstein vorhanden, und man berechnet denselben durch Multiplication der verbrauchten cc Kalilauge mit 0,1881. Ist endlich die Acidität grösser als die Alkalinität der in Wasser löslichen Asche, so ist ausser Weinstein auch noch an alkalische Erden gebundene Weinsäure vorhanden. Die als Weinstein vorhandene Weinsäure lässt sich aus der Alkalinität der wasserlöslichen Asche, die an alkalische Erden gebundene, aus der Differenz der Gesammtweinsäure und der Weinstein-Weinsäure durch Multiplication mit 0,15 berechnen.

Zur Kenntlichmachung der Tresterweine hatte bereits Liebermann einen Zusatz von Phenolphtaleïn empfohlen, welches ja auch zur Erkennung der Margarine in Vorschlag gebracht worden ist. Z. v. Vámossy[1]) ist dieser Frage von Neuem näher getreten und empfiehlt ebenfalls eine Denaturirung der Tresterweine mit etwa 1 g Phenolphtaleïn pro Hectoliter. Man braucht die Weine dann nur alkalisch zu machen, um die bekannte Reaction in die Erscheinung treten zu lassen. Es wird hierdurch weder die Farbe, noch der Geschmack oder das Aroma des Weines beeinträchtigt. Der Wein ist vollkommen geniessbar, das in ihm gelöste 1 g Phenolphtaleïn bleibt gänzlich unbemerkt. Bei rothen Weinen ist die Reaction so durchzuführen, dass man vorher die natürlichen Farbstoffe mit basischem Bleiacetat ausfällt, filtrirt und das Phenolphtaleïn im Filtrate mittelst Natronlauge nachweist. Physiologische Untersuchungen haben v. Vámossy zu dem bestimmten Schluss geführt, dass das Phenolphtaleïn in der oben genannten Verdünnung ohne jede Besorgniss verwendet werden kann, da das in 5—10 l gelöste Phenolphtaleïn auf den menschlichen Organismus gänzlich wirkungslos zu nennen ist.

Eine Abänderung des Verfahrens von Kraemer zur Analyse des Weinsteines; von G. Lombard[2]). Verf. schlägt folgendes Verfahren vor; 9,405 g gepulverter Weinstein werden in der Wärme

1) Chem. Ztg. 1900, No. 64.
2) Staz. sperim. agr. Ital. 1899, 123; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1900, 191.

mit $^1/_2$N-Natronlauge übersättigt, indem man die durch die directe Säurebestimmung ermittelte Menge berücksichtigt. Man bringt das Ganze mit Wasser auf 200 cc und giebt, wenn Weinhefen vorliegen zur Correctur für die ungelösten Stoffe uoch 4 cc Wasser hinzu. Nach dem Umschütteln filtrirt man durch ein trocknes Filter, säuert 20 cc des Filtrates stark mit Essigsäure an und giebt dazu 100 cc einer Mischung von gleichen Theilen Alkohol und Aether. Nach 4 Stunden filtrirt man durch ein trocknes Filter, wäscht das Filter mit derselben Mischung von Alkohol und Aether bis zum Verschwinden der sauren Reaction, löst den Niederschlag in siedendem Wasser und titrirt mit $^1/_2$N-Natronlauge.

Ueber die Analyse des Weinsteins und der Weinhefe; von E. Soldaini[1]).

Spirituosen.

Ueber Cognac und dessen Beurtheilung. Auf der 5. Hauptversammlung des Verbandes selbständiger öffentlicher Chemiker Deutschlands zu Dresden wiesen Look und Lenz darauf hin, dass der Begriff Cognac im Laufe der Zeit ein ganz anderer geworden ist. Was man früher unter Cognac (nämlich Weindestillate aus der oberen und unteren Charente in Frankreich) verstanden hatte, kann man heute nicht mehr darunter verstehen, da Frankreich schon nach England allein mehr Cognac exportirt, als fabricirt wird, es muss also ein ganz erheblicher Verschnitt des Cognacs stattfinden, und Deutschland ist es ganz besonders, welches den meisten Industriealkohol zum Verschnitt des Cognacs nach Frankreich liefert. Grosses Interesse hat naturgemäss nun die Frage in Folge der in Frankreich verschobenen Verhältnisse, ob heutzutage noch unter Cognac ein reines Weindestillat, wofür die Redner energisch eintreten, zu verstehen sei, oder ob den französischen Verhältnissen angepasst ein Weindestillat zu verstehen sei, welches je nach dem angelegten Preise eine Beimischung von Sprit auf kaltem Wege, selbstverständlich ohne Zusatz von Essenzen, erhalten habe. Das reine Weindestillat müsste dann zum Unterschied von letzterem als Eau-de-vie und ein künstlicher Cognac, d. h. ein auf kaltem Wege unter Zusatz von Essenzen hergestellter Cognac als Façon-Cognac bezeichnet werden. Der Verband der deutschen Cognacbrennereien stellte eine Erläuterung des Wortes „Cognac" auf, wobei hervorgehoben werden muss, dass ersterer unter Medicinal-Cognac ohne Weiteres ein „reines" Weindestillat ohne Verschnitt annimmt. Der Apotheker würde den besten Selbstschutz demnach haben, wenn er seinen Bedarf bei einer der Firmen des Verbandes decken würde.

Die Erläuterung lautet: „Cognac ist ein Trinkbranntwein, der ausser Destillat aus Wein und Weinrückständen je nach Preislage feinsten Weinsprit, (Industriesprit), destillirtes Wasser zur Graderegulirung, Süssungsmittel (Wein, Zucker, Liqueur) enthält. Als Süssungsmittel sind ausgeschlossen

1) Staz. sperim. agr. Ital. 1899 S. 186; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1900, S. 192.

künstliche Süssstoffe und Glycerin. Die Farbe erhält der Cognac durch Lagern auf Eichenholzfässern oder durch Zusatz von Caramel aus feinster Raffinade. — Ein Cognac, der unter dem Namen Medicinal-Cognac in den Handel gebracht wird, hat den Vorschriften des Deutschen Arzneibuches zu genügen. — Cognacähnliche Getränke, die ihr Aroma lediglich, künstlichen Essenzen wie Cognac concentré, Cognac triple, Fleur de Cognac, Cour de Cognac, Cognac sève etc., sowie Aetherarten und ätherischen Oelen verdanken und sonst nur aus verdünntem Sprit bestehen, dürfen nur als Kunst-Cognac verkauft werden. — Als französischer Cognac oder unter den diesen Begriff entsprechenden Bezeichnungen, wie bon bois, fin bois, borderies, fine, grande oder fine grande champagne, darf in Deutschland nur ein aus Frankreich importirter und im Originalzustande belassener Cognac verkauft werden. — Verschnitte von französischem Cognac dürfen nicht unter Bezeichnungen verkauft werden, welche geeignet sind, dieselben als original-französische Producte erscheinen zu lassen. Hiernach ist namentlich auch der Verkauf derartiger Verschnitte unter französischer Firma oder Marke unstatthaft. Auf Cognac aus anderen ausserdeutschen Ländern finden diese Bestimmungeen ebenfalls sinngemässe Anwendung."

Bezüglich der chemischen Analyse, die vielfach gestreift wurde, legt Look der Furfurolreaction grosse Bedeutung bei, deren Werth von vielen Seiten mit Recht bestritten wird. Er macht darauf aufmerksam, dass der zu untersuchende Cognac fractionirt destillirt und die einzelnen Destillate für sich untersucht werden müssen. Das erste Destillat zeigt beim echten Cognac keine Furfurolreaction dagegen die nachfolgenden. Giesst man die Destillate dann zusammen und untersucht mit Anilin und Salzsäure, so tritt die Reaction nur ganz allmählich ein, während beim Kunst-Cognac bereits das erste Destillat eine sehr plötzliche und deutliche Reaction zeigt. Nach des Referenten Ansicht ist dieser schnellen Reaction keine grosse Bedeutung beizumessen, da der Eintritt derselben wohl nur allein von der zugesetzten Furfurolmenge abhängen dürfte. Auch die Zerstäubungsprobe mittelst eines Sprays sei nicht zu unterschätzen. Bei künstlichem Cognac sei der Geruch nach Oenanthäther viel schärfer als beim echten. Auch sei ein Unterschied von natürlichem und künstlichem Cognac bemerkbar, wenn man eine Probe in kohlensaures Wasser giesst, beim künstlichen Cognac tritt ein viel penetranterer Geruch auf als beim echten.

Ueber die Beurtheilung von Cognac auf Grund der chemischen Analyse sprach W. Lenz[1]) auf der Hauptversammlung des Verbandes selbständiger öffentlicher Chemiker Deutschlands. Es wurde folgende Resolution angenommen: „Die Versammlung erkennt an, dass die Furfurol-Reaction keinen Maassstab bietet für die Beurtheilung, ob bei einem Cognac reines Weindestillat vorliegt oder nicht. Die Versammlung erkennt weiter an, dass wir auf Grund der chemischen Analyse zunächst noch ausserstande sind, angeben zu können, ob ein Cognac ein echtes Weindestillat sei oder nicht." Auf Vorschlag von W. Fresenius wurde noch folgender erläuternder Zusatz angenommen: „Diese Resolution ist in dem Sinne aufzufassen, dass wir zur Zeit nicht in der Lage sind, auf Grund

1) Ztschr. f. öffentl. Chem. 1899, S. 258.

der chemischen Analyse positiv auszusprechen, dass ein Cognac echtes Weindestillat ist. Dagegen kann die chemische Analyse wenigstens in gewissen Fällen Anhaltspunkte liefern, auf Grund deren man bestimmt erklären kann, dass der Cognac kein echtes Weindestillat ist."

Nach einem F. Sauer patentirten Verfahren zum *Altmachen alkoholischer Flüssigkeiten* (D. R.-P. 110484) wird den letzteren Wasserstoffsuperoxyd zugesetzt, worauf man die Mischung der Einwirkung von Inductionsströmen aussetzt. Das Superoxyd wird hierdurch in Wasser und Sauerstoff gespalten und letzterer soll in nascirendem Zustande stark oxydirend wirken auf die alkoholische Flüssigkeit und zwar unter Bildung aromatischer Verbindungen.

Zur Bestimmung des Fuselgehaltes alkoholischer Flüssigkeiten empfiehlt E. Beckmann[1]) nach Versuchen mit H. Brüggemann ein Verfahren, welches auf der Thatsache basirt, dass Alkohole durch salpetrige Säure leicht in Ester übergeführt werden, deren Stickstoffgehalt leicht zu ermitteln ist. Zur Trennung des Amylalkohols von Aethylalkohol löst man in 50 cc des zu untersuchenden, nöthigenfalls zu verdünnenden Branntweins unter Abkühlen 30 g reines, gekörntes Chlorcalcium und schüttelt diese Lösung nacheinander mit 30 cc (15 Minuten) und zweimal mit je 20 cc Tetrachlorkohlenstoff (10 bezw. 5 Min.) aus, nachher schüttelt man den Tetrachlorkohlenstoff mit 25 cc Wasser (5 Min.) durch. Kommen, wie bei Branntweinen, wasserlöslichere Alkohole in Betracht, so wird das Waschwasser nach Zusatz von 15 g Chlorcalcium wieder zweimal (je 5 Min.) mit je der Hälfte des angewandten Tetrachlorkohlenstoffs durchgeschüttelt. Zur Beseitigung der Wassertrübung des Tetrachlorkohlenstoffes dient geglühtes Natriumsulfat. Zur Erzeugung der Nitrite leitet man in die Tetrachlorstofflösung in einem Messkölbchen am Rückflusskühler durch ein seitliches Rohr salpetrige Säure ein, die man im Kippschen Apparat aus Natriumnitrit und verdünnter Schwefelsäure entwickelt und durch conc. Schwefelsäure trocknet. Nachdem 1/4 Stunde auf dem Wasserbade unter Einleiten von salpetriger Säure erwärmt ist, ohne dass der Tetrachlorkohlenstoff zum Sieden kommt, wird durch Einleiten trockener Kohlensäure, kurzes schwaches Sieden und Ausblasen des Rückflusskühlers mit trockener Luft der Ueberschuss von salpetriger Säure verdrängt. Nach dem Erkalten im Kohlensäurestrom und ev. Auffüllen mit Tetrachlorkohlenstoff wird der Stickstoffgehalt in dem Apparate von Schultze-Tiemann durch Eisenchlorür als NO bestimmt. An dem Apparate ist das Füllrohr bis auf den Boden des Kolbens verlängert und das Gasableitungsrohr zur Zurückhaltung des Tetrachlorkohlenstoffs zunächst aufwärts durch einen Kühler geführt. Wie Versuche zeigten, ist die Gefahr, dass durch die Reduction der salpetrigen Säure auch Stickoxydul und Stickstoff entstehen, bei der niedrigen Siedetemperatur des Tetrachlorkohlenstoffs sehr gering und für die Ergebnisse nicht bedenklich. Nach Reduction des Stickoxydes auf 760 mm Barometerstand und 0° erhält man die entsprechende Menge Amyl-

1) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1899, 709.

alkohol durch Multiplication der gefundenen cc Stickoxyd mit 0,00394. Aus Aethylalkohol, dem Amylalkohol beigefügt worden war, wurden 96,4 bis 99,8 % des letzteren wiedergefunden. Für die Ergebnisse ist es nicht von Belang, ob ein Branntwein vor der Behandlung mit salpetriger Säure destillirt wurde oder nicht. Bei der Untersuchung echter Branntweine fanden Verff., dass ein beträchtlicher Gehalt an Fuselöl für die echten Trinkbranntweine charakteristisch und von Herkunft und Alter nicht allzu sehr abhängig zu sein scheint. Die Uebereinstimmung der Werthe für höhere Alkohole vor und nach der Behandlung mit Alkali zeigt, dass die in sehr verschiedenen Mengen gefundenen Estersäuren nur zu unwesentlichen Antheilen mit dem Fuselöl verestert waren. Vielleicht kann dies auch zur Beurtheilung echter Branntweine herangezogen werden, da Kunstbranntweine häufig Zusätze von Estern höherer Alkohole erhalten. Weitere Erfahrungen sind darüber allerdings noch zu sammeln.

Bestimmung des Formaldehyds in verdünnten Lösungen und Spirituosen. Das im Nachfolgenden beschriebene Verfahren von J. Wolff[1]) beruht auf der Eigenschaft des Formaldehyds, mit Dimethylanilin ein Condensationsproduct zu bilden, welches durch Bleisuperoxyd in essigsaurer Lösung eine Blaufärbung gibt. Es ist dieses Verfahren im Grossen und Ganzen eine Anwendung der Trillat'schen Reaction. Man stellt zuerst eine oder mehrere Vergleichslösungen von bekanntem Gehalt her und setzt gleichzeitig einen blinden Versuch an. Zu diesem Zwecke verdünnt man eine bestimmte Menge einer Formaldehydlösung von bekanntem Gehalt mit viel Wasser und mischt dieselbe gehörig durch Schütteln. Von dieser Lösung gibt man vorsichtig die beabsichtigte Menge in ein kleines Fläschchen mit eingeschliffenem Stopfen von 50 cc Inhalt und fügt alsdann 25 cc destillirtes Wasser, 1 cc Eisessig und 1 cc Dimethylanilin hinzu. Alsdann füllt man die Flasche nahe bis zum Rande mit Wasser, wobei man nur so viel Luftraum in der Flasche freilässt, dass noch ein gehöriges Durchschütteln möglich ist, etwa 1/2 cc. Nachdem man etwa zwei Minuten gut geschüttelt hat, wird die Flasche 4—5 Stunden auf etwa 60° erwärmt. Gleichzeitig mit den Vergleichslösungen setzt man einen blinden Versuch in einem gleichen, sehr gut verschlossenen Fläschchen mit 1 cc Dimethylanilin, 1 cc Eisessig und destillirtem Wasser an. Die auf ihren Formaldehydgehalt zu untersuchenden Lösungen behandelt man in genau der gleichen Weise, indem man das 50 cc-Fläschchen mit 1 cc Dimethylanilin, 1 cc Eisessig beschickt und mit der Lösung bis nahezu füllt. Ist die Flüssigkeit, in der der Formaldehyd bestimmt werden soll, zu reich daran, so verdünnt man dieselbe um das 10- oder 100fache. Man muss zu diesem Zwecke vorher durch eine qualitative Prüfung sich einen ungefähren Anhalt über den Gehalt der Lösung an Formaldehyd verschaffen, da die

---

1) Ztschr. f. Unters. d. Nahrungsm. 1900, No. 2.

entstehende Blaufärbung nach Beendigung der Reaction nur dann ohne Schwierigkeit mit der der Vergleichslösungen verglichen werden kann, wenn die Färbungen nicht zu stark sind. Auch muss man die zu untersuchende Probe vollständig gleichzeitig mit den Vergleichslösungen und dem blinden Versuche anfangen und beendigen. Wenn die Condensation vollendet ist, entleert man den Inhalt der Fläschchen in kleine Destillationskölbchen, vor Beginn der Destillation giebt man einige Bimsteinstückchen mit 4—5 Tropfen sehr verdünnte alkoholische Phenolphthaleïnlösung hinzu und setzt darauf 3—4 cc Natronlauge (160 g reines Natronhydrat auf 1 Liter) und weiter tropfenweise von derselben Natronlauge hinzu, bis die Rothfärbung bestehen bleibt. Darauf destillirt man zur Verjagung des Dimethylanilins genau 30 cc ab, fügt zum Destillationsrückstande 1 cc Essigsäure hinzu und bringt alle Lösungen auf das gleiche Volumen, auf 50 oder 60 cc. Wenn infolge Gegenwart einer zu grossen Menge von Base eine Trübung auftritt, so setzt man noch etwas Essigsäure hinzu. Der Inhalt der Kölbchen wird nun durch Schütteln gleichmässig gemischt und darauf ein Theil jeder Flüssigkeit in nebeneinander stehende Röhrchen von vollkommen gleichen Maassen und Inhalt gebracht, so dass die Flüssigkeitsschicht in allen Röhrchen gleich hoch steht. Alsdann giebt man mit Hülfe eines kleinen Tropfglases, welches eine Aufschlemmung von staubfeinem Bleisuperoxyd in Wasser (4 g auf 1 l) enthält, die gleiche Anzahl von Tropfen in jedes der Röhrchen, worauf man die letzteren unter Verschliessen mit dem Daumen ein- oder zweimal umkehrt. Um zu sehen, ob die Menge des Bleisuperoxyds hinreichend ist, gibt man nach der ersten Prüfung nochmals in die Röhrchen einige Tropfen der Bleisuperoxydaufschlämmung. Wenn eines der Röhrchen einen Ueberschuss von Base enthält, so wird die Blaufärbung sehr stark. Man vergleicht nun die Stärke der Färbung in dem Röhrchen mit der zu untersuchenden Probe mit derjenigen in dem Vergleichsröhrchen. Bei Gegenwart grösserer Mengen von Alkohol, z. B. in Cognak, Tresterbranntwein, Likören u. s. w. darf man bei der Behandlung mit Dimethylanilin die Flüssigkeit nicht erwärmen. Zum qualitativen Nachweise verfährt man in diesem Falle so, dass man 10 cc der zu untersuchenden Flüssigkeit, deren Alkoholgehalt man vorher ermittelt hat, in der oben beschriebenen Weise gleichzeitig mit dem blinden Versuch ansetzt, für den man eine Lösung verwendet, welche denselben Gehalt an reinem Alkohol hat, wie die zu untersuchende Flüssigkeit. Man lässt die Condensation alsdann bei gewöhnlicher Lufttemperatur vor sich gehen und prüft nach 20 Stunden, ob Formaldehyd zugegen ist oder nicht. Wenn die qualitative Probe die Gegenwart von Formaldehyd ergeben hat, so verfährt man in der Weise, dass man sowohl in das Fläschchen für den blinden Versuch, wie in die für die Vergleichslösungen dieselbe Menge reinen Alkohols giebt, wie sie das Fläschchen mit der zu prüfenden Flüssigkeit enthält.

Zum Nachweis von Benzol in regenerirtem Alkohole wendet Halphen[1]) mit sehr gutem Resultate die Darstellung der Diazoverbindungen und Kuppelung mit Naphtholen zu Oxyazofarbstoffen an, deren ausserordentliches Färbevermögen die Reaction sehr scharf macht. Das Verfahren zerfällt in 5 Abschnitte: 1) Abscheiden der Benzolkohlenwasserstoffe aus dem Alkohole durch Ausschütteln mit Wasser und Schwefelkohlenstoff. 2) Nitriren derselben. 3) Umwandlung in Amine mit Zinkpulver und 5 bis 10 %ige Salzsäure. 4) Bildung des Diazokörpers mit Natriumnitrit. 5) Kuppelung mit einem Naphthol in alkalischer Lösung. Auch die höheren Homologen des Benzols geben hierbei deutliche Farbstoffe, die ihren Nachweis ermöglichen.

Essig.

Zur Erläuterung des Wortes Weinessig. Bezüglich der Frage, ob unter Weinessig ein Product aus Wein allein oder ein Weinessigverschnitt zu verstehen sei, liegen ganz ähnliche Verhältnisse vor, wie bei der Cognacfrage. Auch hier hat sich seit einiger Zeit eine Vereinigung deutscher Weinessigfabrikanten für Verbreitung echten Weinessigs gebildet, welcher den reellen Handel schützen will und dem Verbande selbstständiger Chemiker ihre Stellungnahme in dieser Angelegenheit klarlegt und wohlwollendere Prüfung empfiehlt. Die Weinessigfabrikanten suchen zu beweisen, dass ein Unterschied zwischen Weinessig und reinem Weinessig mit Ausdehnung auch auf die anderen Sorten von Fruchtessigen zu machen ist. Die jährliche Weinproduction beläuft sich in Deutschland auf 3 Liter pro Kopf, während in anderen Ländern, wie Frankreich, Italien, Spanien dieselbe pro Kopf der Bevölkerung 40 bis 120 Liter beträgt. Ferner sind die Werthunterschiede der deutschen billigen Weine, welche allein für die Weinessigfabrikation in Frage kommen, im Vergleich mit den handelsüblichen Preisen in den anderen Ländern so grosse, dass 1 Liter Weinessig mit 20 % Weingehalt in Deutschland sich ebenso theuer stellt, als in jenen Ländern aus reinem Wein hergestellter Weinessig. Deutscher reiner Weinessig würde sich daher naturgemäss viel zu theuer stellen und das Publikum einen derartig hohen Preis für denselben nicht anlegen wollen. Die Vereinigung deutscher Weinessigfabrikanten schlägt daher für Weinessig, der einen Extractgehalt von 0,5 % haben und aus mindestens 20 % Wein hergestellt sein müsse, folgende Fassung vor:

„Fruchtessige, überhaupt Essigsorten, deren Abstammung im Handelsverkehr genauer bezeichnet wird (Weinessig, Obstessig, Bieressig), müssen auf dem Wege der Essiggährung hergestellt sein und mindestens 20 % Volumgehalt von dem, ihre specielle Beschaffenheit kennzeichnenden handelsüblichen Product enthalten (Wein, Bier, Obstwein etc.). Werden dieselben mit der zusätzlichen Bezeichnung „rein“ (reiner Weinessig, reiner Bieressig etc.) in den Verkehr gebracht, so dürfen dieselben keine Beimengungen von

1) Chem. Ztg. 1900, Rep. 136.

Spiritusessigen enthalten. Beimengungen von den aus Essigsäure (Essigessenz) hergestellten Producte dürfen weder „Fruchtessige“ überhaupt, noch „reine Fruchtessige“ enthalten“.

Vanillin in Weinessig konstatirte A. Stocky[1]) öfters in Prag. Beim Abdampfen des Essigs mit kohlensaurem Kalk, Auslaugen des Rückstandes mit Aether und Verdampfen des Auszuges zur Trockne blieben kleine Krystalle übrig, die nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol mit ammoniakalischer Silberlösung einen Metallspiegel gaben. Wurde eine Lösung der Krystalle in mässig concentrirter Salzsäure mit Phlorolglucin behandelt, so schied sich ein kirschrother Niederschlag von Phloroglucinvanilleïn ab, der beim Waschen mit Wasser eine gelbe Färbung annahm. Der Schmelzpunct wurde zu 80° C. (uncorrigirt) gefunden. Nach Aug. Ludw. Frobenius[2]) enthält die Frankfurter Essigessenz von Gebr. Bier, Birkenfeld, neben Spuren eines Terpens u. a. einen Körper — wahrscheinlich Koniferin — der bei der Oxydation Vanillin liefert.

Die Schnellessigbacterien. Als solche bezeichnet F. Rothenbach[3]) diejenigen Essigpilze, welche aus an Nährstoffen armen, hochprocentig-alkoholischen Maischen auf den Schützenbach'schen Essigbildnern hochprocentigen Essig liefern. Charakteristisch für diese Bacterien ist das relative Unvermögen, Zooglöen zu bilden, nur bei Gegenwart von viel organischem Nährmaterial treten zarte Schleimhüllen auf. Bei der mikroskopischen Prüfung der aus verschiedenen Bildnern stammenden Proben wurden meist Spaltpilze beobachtet, welche vielfach Doppelzellen ohne Schleimhülle waren. Oft bemerkte man auch kleine, durch zarte Schleimmassen verbundene Colonien von Stäbchen. Dickere Zooglöen wurden in gesunden Schnellessigapparaten nicht vorgefunden. Bei Präparaten aus gesunden Apparaten wurden Involutionsformen nicht bemerkt. Im Bodensatz, namentlich kranker Apparate, fanden sich indessen lange, gekrümmte und stellenweise aufgetriebene Zellen vor. Behandlung mit Jod erzeugte keine blaue Färbung. Es wurden Culturen mit grösseren Flüssigkeitsmengen angelegt, da Tröpfchenculturen in verschiedenen Nährsubstanzen keine greifbaren Resultate ergaben. Bei diesen Culturversuchen bildete kein einziger echter Schnellessigpilz in den Culturen eine Haut. Vereinzelt auftretende Deckenbildungen rührten in der Hauptsache von Bacterium xylinum her. Culturen auf den verschiedensten festen Nährböden waren für die Schnellessigpilze ohne Ergebniss. Aus seinen bisherigen reichen Beobachtungen zieht Verf. folgende Schlüsse: Die Schnellessigbacterien sind acclimatisirte Organismen, welche von den gewöhnlichen Essigbacterien abstammen und sich allmählich an höheren Alkohol- und Säuregehalt gewöhnt haben, wie dies in anderer Weise, z. B. von Effront für Hefen (Gewöhnung an Flusssäure), nachgewiesen wurde. Die Grenze der Acclimatisirung ist erreicht, wenn nicht mehr die geringste Zooglöenschleimmasse ausgeschieden wird. Compactere Zooglöen oder zähere Schleimfäden sind als Uebergangsformen anzusehen. Mit der zunehmenden Acclimatisirung nimmt das Vermehrungsvermögen ab. Als acclimatisirte Organismen sind die Schnellessigpilze sehr empfindlich gegen alle Schwankungen in den Vegetationsbedingungen. Die beste Ausbeute und den höchstprocentigen Essig liefern die an kühlere Temperaturen gewöhnten Pilze.

Ueber das Verhalten von Essigaalen in Essigen aus Frankfurter Essigessenz hat R. Lüders[4]) Versuche angestellt. Die Versuchsessige wurden

1) Zeitschr. f. Untersuch. d. Nahr.- u. Genussm. 1900, S. 235.
2) Chem. Ztg. 1900, S. 869.
3) Centralbl. f. Bakteriolog. etc. 1899, S. 227.
4) Ztschr. f. öffentl. Chem. 1899, S. 459.

aus 3 Sorten Frankfurter Essigessenz durch blosse Verdünnung mit reinem Wasser bereitet, und zwar aus wasserheller, brauner und Weinessigessenz. Letztere wird aus einem starken, zucker- und extractreichen, den Südweinen ähnlichem Weine hergestellt, der durch Gährung von Weinbeerenextract bereitet und dann durch Zusatz reinster Essigessenz auf 60 % Säuregehalt gebracht wird. Die mit Essigälchen nicht inficirten Essige aus den 3 Essenzen liessen noch nach vielen Monaten eine Veränderung und Gegenwart von Essigälchen nicht erkennen. In den aus wasserheller Essenz bereiteten Essigen starben hineingebrachte Essigälchen in 5 Tagen ab, etwas länger hielten sie sich in Essigen aus brauner (Zuckerculör) Essenz, Monate lang in Essigen aus Weinessigessenz.

Zur Prüfung gefärbter Essige eignen sich bekanntlich die üblichen Methoden zur Bestimmung der Essigsäure nicht ohne Weiteres. Man verfährt desshalb nach Durieu[1]) auf folgende Weise: In einen in $^1/_{10}$ cc getheilten Messcylinder giebt man 6 cc Natriumbicarbonatlösung (1:20) und darauf, ohne die Flüssigkeiten zu mischen, genau 6 cc Alkohol (95 %). Dann fügt man genau 1 cc des zu prüfenden Essigs zu, schliesst den Cylinder fest mit dem Daumen und schüttelt durch. Nach Beendigung der Reaction bringt man den Cylinder mit der Oeffnung nach unten in ein Gefäss voll Wasser und verfährt dann weiter wie bei einer gasometrischen Harnstoffbestimmung. Aus dem Volumen der entwickelten CO_2 wird dann die Essigsäure berechnet.

Ueber feste Bestandtheile und Asche des Obstweinessigs machen Doolittle und Hess[2]), da neuerdings Nachahmungen mit normalem Gehalt an diesen Stoffen vorgekommen sind, folgende nähere Angaben. Der Trockenrückstand besteht aus Glycerin, Eiweisssubstanzen, gummiartigen Stoffen, Aepfelsäure und anderen organischen Säuren und Mineralsubstanzen. Er ist optisch inactiv, und reducirt nach der Klärung mit Bleiessig Fehling'sche Lösung wenig oder gar nicht. Der durch das Klärmittel entstehende Niederschlag ist schwer, flockig, hellroth-braun und reisst den ganzen Farbstoff mit sich nieder. Die Asche besteht hauptsächlich aus Kali mit wenig Schwefelsäure, Phosphorsäure, Thonerde, Kalk, Magnesia u. s. w. Der Gesammtaschengehalt soll nicht geringer sein als 0,25 %.

Wasser.

Apparat zur Entnahme von Wasserproben für die Zwecke der bacteriologischen Untersuchung nach H. Röttger[3]). Der Haupttheil des Apparates besteht aus einem der Länge nach durchbohrten Bleicylinder von ca. 2 cm Durchmesser und ca. 20 cm Länge. An dem unteren Ende dieses Cylinders ist eine seitlich offene Messinghülse angelöthet, welche zur Aufnahme eines sterilisirten, unten näher beschriebenen Glasröhrchens dient. An dem oberen Ende des Bleicylinders sind einander gegenüber zwei

---

1) Journ. de Chim. et de Pharm. 1900, No 1.
2) Chem. Ztg. 1900, Rep. 186.
3) Chem.-Ztg. 1900, No. 81; Pharm. Ztg. 1900. Abbldg.

Messingstäbchen angelöthet, welche ein Seitwärtsdrehen der Glasröhre bezw. ihrer Capillare verhindern sollen. Durch die etwa 3 mm weite Durchbohrung des Cylinders ist eine starke Schnur gezogen, an welcher der Apparat in beliebige Tiefe hinabgelassen werden kann. An der Schnur sind in Abständen von je 1 m dünne farbige Fäden befestigt, um beobachten zu können, wie tief der Apparat eingesenkt ist. Auf der Schnur befinden sich ferner noch zwei kleinere Bleicylinder. Zur Aufnahme der Wasserprobe dient ein zu einer Capillare ausgezogenes Reagensglas von 10—15 cc Inhalt. Diese Gläschen werden für die Wasserentnahme hergerichtet, indem zunächst die Capillare in richtiger Länge im rechten Winkel abgebogen wird, dann wird das Röhrchen in bekannter Weise durch überhitzte Wasserdämpfe sterilisirt und zugeschmolzen (ausgezogen). Zur Entnahme der Wasserprobe wird das Röhrchen in die Messinghülse gesteckt, in der sich unten ein wenig Watte befindet, der rechtwinklig abgebogene Theil der Capillare liegt zwischen den beiden Messingstäbchen auf dem Bleicylinder auf. Um den Auftrieb des evacuirten Röhrchens zu verhindern, wird ein Bleicylinderchen aufgelegt, ausserdem ein Bleiring. Wenn nun der Apparat in eine bestimmte Tiefe hinabgelassen ist, dann lässt man das in der Hand zurückbehaltene Bleicylinderchen an der Schnur hinabgleiten. Durch das Aufschlagen dieses Gewichtes wird die Capillare zertrümmert, und das Wasser strömt in das luftleere Röhrchen ein. Man zieht den Apparat hinauf und schmilzt die Capillare wieder zu.

Beeinflussung der Bestimmung der oxydirbaren Substanzen im Wasser durch Chloride. Dass die Bestimmung der leicht oxydirbaren Substanzen im Wasser durch die Anwesenheit von Chloriden beeinflusst wird, ist bekannt. Aus denselben wird durch den Zusatz der Schwefelsäure bei der Bestimmung Salzsäure in Freiheit gesetzt, welche auf das Permanganat einwirkt. Ruppin[1]) weist durch seine diesbezüglichen Untersuchungen nun nach, dass bis zu einem Gehalt von 200 mg Chlor im Liter in saurer Lösung die Zersetzung der Normal-Permanganatlösung die Versuchsfehler nicht übersteigt. Bei grossem Chlorgehalt jedoch ist der Mehrverbrauch an Permanganat ziemlich bedeutend. Der Einfluss von selbst sehr hohem Chlorgehalt auf die Reaction in alkalischer Lösung ist dagegen sehr gering. Verf. empfiehlt nun, dem Wasser vor der Titration mit Permanganat in saurer Lösung 1 cc einer Mangansulfatlösung, welche 200 g im Liter enthält, zuzusetzen. Das Permanganat zersetzt sich beim Siedepunkt der Lösung fast augenblicklich mit dem im grossen Ueberschuss vorhandenen Mangansulfat zu Manganperoxyd und die weitere Oxydation geschieht dann durch letzteres. Die Einwirkung der verdünnten Salzsäure auf dasselbe ist sehr gering, und wird in Folge dessen auch bei hohem Gehalt an Chloriden das Endergebniss der Titration nicht beeinträchtigt, und zeigen die Einzeltitrationen vorzügliche

1) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1900, S. 676.

Uebereinstimmung. Ein weiterer Vortheil der Oxydation der organischen Substanz mit Manganperoxyd ist der, dass das Permanganat zunächst zu Manganperoxyd reducirt und eine gleichzeitige schnelle Oxydation durch Permanganat und Manganperoxyd stattfindet. Verfasser konnte ferner bestätigen, was nach dem Massenwirkungsgesetz vorauszusetzen war, dass, je geringer die Menge der organischen Substanz ist, um so stärker die Einwirkung der Salzsäure auf das Permanganat ist.

An Stelle der Härtebestimmung mittelst Seifenlösung schlagen G. Giorgis und G. Feliciani[1]) folgendes quantitative, mit der Gewichtsanalyse übereinstimmende Verfahren vor: Man kocht das Wasser zur Vertreibung der Kohlensäure mit Salzsäure, neutralisirt dasselbe genau mit Natronlauge, setzt eine genau bekannte Menge einer $^1/_{10}$-Normal-Natronlauge hinzu, erhitzt abermals zum Sieden und fällt auf diese Weise die Magnesia. Sodann setzt man eine genau abgemessene $^1/_{10}$-Normal-Sodalösung hinzu und fällt durch Kochen den Kalk. Nach dem Abfiltriren der Magnesia und des Kalkniederschlags titrirt man den vorhandenen Alkaliüberschuss mit Salzsäure zurück. Verff. schlagen ferner vor, um das Wasser weich zu machen, eine dem Gehalt an Magnesia und Kalk entsprechende Menge Aetzkalk und Natriumcarbonat zu verwenden.

Die Bestimmung des Ammoniaks, der Salpeter- und salpetrigen Säure in den natürlichen Wässern; von L. W. Winkler[2]). Die Bestimmung des Ammoniaks geschieht auf kolorimetrischem Wege mit Nessler's Reagens, dem Verf. noch Seignettesalz beimengt um die Abscheidung von Calcium und Magnesiumsalzen zu verhindern. Das Verfahren ist folgendes: Erforderlich sind zwei etwas über 100 cc fassende Flaschen, am besten geschliffene. In die eine Flasche giebt man 100 cc des zu prüfenden Wassers, in die andere 100 cc ammoniakfreies destillirtes Wasser und in beide Flaschen je 2—3 cc gesättigter Seignettesablösung und ebensoviel Nessler's Reagens. In die Flasche mit reinem Wasser lässt man dann aus einer Bürette soviel Chlorammonlösung (0,315 g NH_4Cl im Liter) zufliessen, dass nach dem Umschütteln dieselbe Farbe erreicht wird, die das zu untersuchende Wasser zeigt. Da jedes cc der Ammoniumchloridlösung 0,1 mg Ammoniak anzeigt, so giebt die Zahl der verbrauchten cc die Menge des in 1 Liter enthaltenen Ammoniak in mg an. — Die Bestimmung der Salpetersäure beruht auf der Brucin-Reaction. In ein 50 cc fassendes Kölbchen giebt man 10 cc des zu untersuchenden Wassers, in ein gleiches 10 cc destillirtes Wasser. Hierauf giebt man in die Kölbchen je 1 cc einer 2 %igen Lösung von schwefelsaurem Brucin und je 20 cc conc. Schwefelsäure. Das nitrathaltige Wasser wird dadurch gelb. Zu der Controlprobe lässt man dann, solange sie

1) Ztschr. d. Nahr.- u. Genussm. 1900, 135.
2) Chem. Ztg. 1899, 454.

noch heiss ist, unter Umschwenken eine Kaliumnitratlösung zutropfen, von welcher 1 cc 0,1 mg Salpetersäure entspricht. Wenn die Färbung beider Proben gleich ist, dann entspricht die Anzahl der cc der Kaliumnitratlösung mit 10 multiplicirt der Anzahl mg Salpetersäure in 1 Liter des Wassers. Bei ganz geringen Mengen Salpetersäure wendet man je 50 cc Wasser und 100 cc conc. Schwefelsäure an. Bei genauen Untersuchungen wird dem Untersuchungsobject ebenso viel Wasser zugetropft wie, der Controlprobe Kaliumnitratlösung, damit die Volumina gleichbleiben. Die Kaliumnitratlösung enthält 0,187 g Kaliumnitrat in 1 Liter. Ferrosalze sind vorher durch Permanganat zu Ferrisalzen zu oxydiren. Die etwa vorhandene salpetrige Säure ist meist so gering, dass sie vernachlässigt werden kann. Bei genauen Untersuchungen ist dieselbe durch Permanganat zu Salpetersäure zu oxydiren und nachher von der Gesammtmenge zu subtrahiren. Die Bestimmung der salpetrigen Säure beruht auf Titration des ausgeschiedenen Jods, wobei mittelst Zusatz eines Carbonates oder Bicarbonates durch die entweichende Kohlensäure der störend wirkende Sauerstoff ausgetrieben wird. 100 cc des evtl. filtrirten Wassers werden in einem 200 cc Kolben mit langem Halse mit 20 cc 10 %iger Salzsäure und einigen cc Stärkelösung versetzt. Dann werden grammweise 4 g reines Kaliumbicarbonat hinzugefügt und dann ein Stückchen Jodkalium und noch 1 g Kaliumbicarbonat, damit das sich bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf Jodwasserstoff bildende Stickoxyd ausgetrieben wird. Man titrirt dann das Jod mit einer Natriumthiosulfatlösung, von welcher jedes cc 0,1 mg N_2O_3 anzeigt. Man erhält diese Lösung durch Verdünnen von 26,3 cc $^1/_{10}$ N-Lösung auf 1 Liter. Ferrisalze sind durch Natriumhydroxyd zu entfernen. Ferrosalze wirken nicht störend. Die oben angegebene Ammoniakbestimmung giebt nur bei richtiger Zusammensetzung des Nessler'schen Reagens genaue Resultate. Verf. giebt zur Herstellung desselben folgende Vorschrift: Mercurijodid 10,0, Kaliumjodid 5,0, Natriumhydroxyd 26,0, Wasser 100,0. Das Mercurijodid wird im Porcellanmörser mit Wasser verrieben, dann in eine Flasche gespült und das Kaliumjodid hinzugefügt; das Natriumhydroxyd wird in dem Rest des Wassers gelöst, und die erkaltete Lauge dem Uebrigen zugemischt. Die durch Absetzen geklärte Flüssigkeit wird im Dunkeln aufbewahrt. — Die hier angegebene Vorschrift für Nessler's Reagens wurde auch von van Ledden-Hulsebosch[1]) empfohlen.

Eine Methode zur *Bestimmung der Salpetersäure im Wasser,* ist von N. N. Kostjamin[2]) angegeben worden. Dieselbe beruht darauf, dass beim Versetzen einer Nitratlösung mit einer höchstens 10—15 Stunden alten Lösung von Brucin in reiner Schwefelsäure vom spec. Gewicht 1,839—1,840 (1:3000) die bis zum Erscheinen einen deutlichen Rosafärbung erforderliche Menge dieser Brucin-

1) Pharm. Weekbl. 36, No. 41.
2) Wratsch; d. Chem. Ztg. 1900, Rep. 218.

lösung abhängig ist von der Menge N_2O_5 in dem Wasser. Man versetzt 5 cc des zu prüfenden Wassers in einer Porcellanschale unter Umrühren langsam (etwa 2 cc in der Minute) mit der Brucinschwefelsäure, bis die Flüssigkeit gleichbleibend hellrosa geworden ist. Der Verbrauch an Brucinschwefelsäure steht, wie nachfolgende Tabelle zeigt, in umgekehrtem Verhältniss zum Nitratgehalt des Wassers:

Verbrauchte cc Brucinschwefelsäure	entsprechen mg N_2O_5 in 1 l Wasser	Verbrauchte cc Brucinschwefelsäure	entsprechen mg N_2O_5 in 1 Lösung
7,5	1	5,7	11
6,9	2	5,6	12
6,7	3	5,5	13
6,5	4	5,4	14
6,3	5	5,3	15
6,2	6	5,2	16
6,1	7	5,1	17
6,0	8	5,0	18
5,9	9	4,9	19
5,8	10	4,8	20

Wasser, das mehr als 0,02 g N_2O_5 im Liter enthält, muss verdünnt werden; das zu untersuchende Wasser ist stets mittelst Jodzinkstärkekleister auf Abwesenheit von salpetriger Säure zu prüfen. Ist letztere zugegen, so sind 200 cc des Wassers mit 10—15 Tropfen Schwefelsäure oder 2—3 Tropfen Phosphorsäure bis zum Verschwinden der salpetrigen Säure zu kochen, worauf man das verdampfte Quantum durch destillirtes Wasser ersetzt. Ein Vergleich der nach dieser Methode erhaltenen Resultate mit den nach Schulze-Tiemann gewonnenen ergab recht gute Uebereinstimmung.

Zur Salpetersäurebestimmung im Wasser nach Marx-Trommsdorff eignen sich nach M. Hoenig[1]) wegen ihrer Löslichkeit und Krystallisirbarkeit besonders gut die indigotrisulfosauren Salze des Natriums und Kaliums. Man verwendet eine Lösung, die 1,42 g Natriumsalz oder 1,5407 g Kaliumsalz im Liter enthält (äquivalent einer n/10 Permanganatlösung), und braucht, wenn 25 cc des Wassers 1 mg Salpetersäure enthalten, 5,5 cc jener Lösungen und 50 cc concentrirter Schwefelsäure, damit der grüne Farbenton bestehen bleibt und dann erst in Gelbgrün übergeht. Um genaue Ergebnisse zu bekommen, muss man Versuche anstellen und das zu prüfende Wasser möglichst auf die oben angegebene Concentration durch Verdünnen oder Eindampfen einstellen.

Eine neue Methode zur Bestimmung von Salpetersäure im Wasser wurde von J. F. Pool[2]) angegeben. Das Wasser wird

1) Festschr. Techn. Hochschule Brünn 1899, Octob.; d. Chem. Centralbl. 1899, II S. 1032

2) Nederl. Tijdschr. voor Pharm. 1899, 171.

mit einem Ueberschuss von Chlornatrium in einem Erlenmeyer-Kolben zur Trockne verdampft. Dann wird unter Durchleiten von Kohlensäure mit conc. Schwefelsäure versetzt, später mit Wasser verdünnt und durch Kochen alles Chlor ausgetrieben. Die entweichenden chlorhaltigen Gase werden in Jodkaliumlösung aufgefangen und das ausgeschiedene Jod titrirt.

Zum Nachweis von Salpetersäure im Wasser und in der Milch empfiehlt F. Utz[1]) das von Cimmino im Vorschlag gebrachte vereinfachte Verfahren mittelst Diphenylamin und Schwefelsäure in 5%iger Salzsäure. Er bezeichnete die Reaction nach Cimmino als die empfindlichste der bekannten Reactionen auf Salpetersäure und gab für deren praktische Verwerthung bei der Wasser- und Milchuntersuchung werthvolle Hinweise.

Ueber die Beziehungen zwischen dem Chlor- und Salpetersäuregehalt in verunreinigten Brunnenwässern bewohnter Ortschaften äusserte sich J. König[2]). Wenn ein Brunnenwasser neben einem verhältnissmässig hohen Gehalt an Salpetersäure gleichzeitig einen hohen Gehalt an Chlor und auch an Schwefelsäure aufweist, so kann man mit fast an Gewissheit grenzender Wahrscheinlichkeit schliessen, dass der Brunnen Zuflüsse aus entweder mit menschlichen oder thierischen Abgängen verunreinigtem Boden erhält, einerlei, ob die Verunreinigung des Bodens aus neuerer oder früherer Zeit herrührt. Das bei Beurtheilung dieser Frage die örtlichen Verhältnisse berücksichtigt werden müssen, liegt auf der Hand. Ob nun ein solcherweise verunreinigtes Wasser schädlich ist oder nicht, ist eine andere Frage, die nicht der Chemiker zu entscheiden hat. Die Oxydationserzeugnisse aus den menschlichen und thierischen Abgängen können an sich ebenso wenig schädlich sein, wie die Zwischenstufe, das Ammoniak oder die salpetrige Säure; aber wenn man ein Trinkwasser, welches letztere Bestandtheile enthält, deshalb für ungeeignet oder bedenklich hält, weil sie uns, wie das Ammoniak direct, oder wie die salpetrige Säure indirect, einen Fäulnissherd im Boden anzeigen, wo es an genügendem Luftzutritt bezw. an der erforderlichen Oxydationsfähigkeit fehlt, so wird man auch zum Gebrauch eines gleichzeitig an Sulfaten, Chloriden und Nitraten verhältnissmässig reichen Brunnenwassers nicht rathen können, weil sie ebenso sichere Merkzeichen für die Verunreinigung des Bodens sind und letzterer gelegentlich in seiner Oxydationsfähigkeit nachlassen, daher schädliche Auslaugungsstoffe in das Brunnenwasser gelangen lassen kann. Ohne Zweifel giebt für die Beurtheilung von Grund- bezw. Brunnenwasser in einem gut filtrirenden Boden, der in 4 bis 5 m Tiefe keine Bacterien mehr durchtreten lässt, die von ärztlicher Seite in den letzten Jahren viel geschmähte chemische Analyse viel sicherere Anhaltspunkte als die bacteriologische Untersuchung; letztere hat nur bei Filtrationswasserwerken den Vorzug, um die Wirksamkeit der Filter zu überwachen; in den meisten

1) Pharm. Ztg. 1900, No. 24.
2) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1900, S. 228.

Fällen werden chemische und bacteriologische Untersuchung Hand in Hand gehen müssen.

Nachweis salpetriger Säure im Wasser. Zur Bestimmung der salpetrigen Säure im Wasser benutzt H. Erdmann[1]) die 1-8-Amidonaphthol-4-6-disulfosäure, welche in saurer Lösung sich mit Diazoverbindungen sehr glatt zu Monoazofarbstoffen kuppelt, die für den vorliegenden Zweck durch ihre Leichtlöslichkeit, ihre aussergewöhnliche Farbstärke und ihre charakteristische Nuance hervorragend geeignet sind. Er verfährt in folgender Weise: 50 cc Wasser werden mit 5 cc einer salzsauren Sulfanilsäurelösung (2 g krystallisirtes sulfanilsaures Natrium im Liter) versetzt und nach 10 Minuten (in sehr verdünnter Lösung vollzieht sich die Diazotirung nicht momentan) etwa 0,5 g 1-Amido-8-naphthol-4-6-disulfosäure in fester Form (als saures Alkalisalz) zugegeben. Es tritt bei Anwesenheit von salpetriger Säure eine leuchtend bordeauxrothe Färbung ein, die in einer Stunde ihre volle Intensität erreicht. Zur Controlle dienen ebenso behandelte Millionstel-Normalnitritlösung, Hunderttausendstel-Normalnitritlösung und Zehntausendstel-Normalnitritlösung, die durch Verdünnen von Normalnatriumnitrit frisch herzustellen sind. Einer sehr mässigen Verunreinigung oder Infiltration mit thierischen Abfallstoffen entsprechen Nitritmengen gleich einer Millionstel-Normallösung, während ein Hunderttausendstel-Normallösung bereits starke Mikrobenthätigkeit anzeigt. In Ausnahmefällen kann die bacterielle Nitritproduction in natürlichen Wässern bis zu einer Concentration führen, die einer Zehntausendstel-Normallösung entspricht. Auf geringere Gehalte als 1 cg Nitritstickstoff im Cubikmeter braucht keine Rücksicht genommen werden; bei Gehalten von 1 cg bis hinauf zu 1 g im Cubikmeter ist aber eine wenigstens annähernd quantitative Bestimmung unerlässlich. — Nach G. Romijn[2]) ist die Griesssche Probe viel empfindlicher als die Erdmannsche, auch hat das neue Reagens in wässeriger Lösung eine deutliche blaue Fluorescenz. H. Mennicke[3]) wies nach, dass die Erdmannsche Reaction noch bei Gegenwart von 0,000666 g Nitritstickstoff in 1 cbm auftritt; durch Eisenchlorid, Salpetersäure und andere Oxydationsmittel wird sie nicht beeinflusst. L. Spiegel[4]) fand die Empfindlichkeit des Erdmannschen Reagenses etwas geringer als die von Kaliumjodid-Stärke und des Lunge-Isolvayschen Reagenses. Sp. hat mit Guajacol, welches nach Adrian in verdünnter wässeriger Lösung mit salpetriger Säure eine charakteristische Orangefärbung giebt, Versuche angestellt. Zur Verwendung kam eine durch Schütteln von Guajacol mit Wasser und Filtriren bereitete Lösung, das Gemisch derselben und der zu prüfenden Nitritlösung wurde mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Es ergab sich, dass die Fär-

---

1) Ztschr. f. angew. Chem. 1900, S. 33. 2) Chem. Ztg. 1900, S. 145.
3) Ztschr. f. angew. Chem. 1900, S. 285.
4) Ber. d. d. chem. Ges. 1900, S. 639.

bung bei $^1/_{100000}$-Normalnitritlösung noch fast sofort sehr deutlich auftritt und sich noch bei $^1/_{1000000}$-Normallösung innerhalb $^1/_2$ bis 1 Stunde zu vollkommener Deutlichkeit entwickelt. Oxydirende Agentien, wie Nitrate, Chlorate, Wasserstoffsuperoxyd, rufen keine Färbung hervor und beeinträchtigen auch das Zustandekommen der Reaction nicht. Erdmann hat seine Wasserprüfungsmethode unter dem Namen Bagdad schützen lassen. Er begründet die Wichtigkeit des Nachweises sehr kleiner Nitritmengen damit, dass diese ein Hinweis auf das Vorkommen pathogener Bacterien wären. Spiegel weist nach, dass diese Auffassung verfehlt ist, dass Nitrite nicht allein von pathogenen Bacterienarten gebildet werden. C. Fraenkel[1]) spricht dem Nitritnachweis jede Bedeutung ab und kennzeichnet seinen entschieden ablehnenden Standpunkt gegenüber jeder chemischen Trinkwasserprüfung. Der moderne Hygieniker beurtheile die Brauchbarkeit eines Trinkwassers, abgesehen von einer directen Prüfung auf pathogene Mikroorganismen, lediglich auf Grund örtlicher Besichtigung mit Rücksicht auf alle sonst in Betracht kommenden Umstände.

Zur Frage der hygienischen Bedeutung der Nitrite im Trinkwasser weist Schaer[2]) auf frühere Publicationen, namentlich von Schönbein hin, wonach Nitrite auf natürlichem Wege entstehen und im Trinkwasser vorkommen können. Die Möglichkeiten sind folgende: 1. Eindringen der in den meteorischen Niederschlägen enthaltenen Nitrite in Trinkwasser. 2. Reduction der allgemein verbreiteten Nitrate durch stark reducirende organische Verbindungen verschiedener Kategorien, die bei der Fäulniss entstehen. 3. Reduction von Nitraten durch fermentartige Materien aus Pflanzen, pathogene und nicht pathogene Organismen. 4. Bildung von Nitriten aus Ammoniak durch Mikroorganismen. Hieraus schliesst Verfasser, dass man, bevor nicht die Kenntnisse über diese Vorgänge noch weit mehr vertieft sind, dem Nachweise von Nitriten im Trinkwasser weder im positiven, noch negativen Sinne ausschlaggebende Bedeutung zumessen dürfe.

Eine volumetrische Bestimmungsmethode der Kieselsäure in Wässern haben Savadori und Pellini[3]) ausgearbeitet. Sie benutzten die von Jolles und Neurath vorgeschlagene Methode, welche die gelbe Farbe benutzt, die salpetersaure Kaliummolybdatlösung mit Kieselsäure annimmt. 8 g Kaliummolybdat werden in 50 cc Wasser gelöst und mit 50 cc reiner Salpetersäure (spec. Gewicht 1,20) gemischt. Beim Versuche werden 20 cc Wasser mit 1 cc des Reagens versetzt und mit Lösungen verglichen, welche 0,05, 0,055, 0,060, 0,065, 0,070, 0,075, und 0,080 g Kieselsäureanhydrid in 1 L enthalten. Die erhaltenen Resultate stimmten mit der Gewichtsanalyse gut überein. Die gelbe Farbe ist bei 0,003 g SiO_2 in 1 L noch deutlich wahrnehmbar. Die Anwesenheit so kleiner Mengen Phosphor- und Arsensäure, wie sie in ge-

1) Ztschr. f. angew. Chem. 1900, S. 271. 2) Chem. Ztg. 1900, Rep. 161. 3) ebenda 157.

wöhnlichen Mineralwässern vorhanden sind, stört die Reaction nicht. Grosse Mengen Salze und namentlich Haloïdsalze beeinträchtigen die Genauigkeit.

Ueber Nachweis und Gehaltsbestimmung des Cystins in verunreinigten Wässern machte H. Causse[1]) Mittheilungen. Zum Nachweise des Cystins, welches in den Brunnenwässern von Lyon an Eisen gebunden ist, dient am besten das Chloromercurat des p-diazobenzolsulfosauren Natriums, welches mit Cystin eine orangegelbe Färbung giebt. Ist das Wasser rein, so bleibt auf Zusatz des Reagens die Färbung gelb, und ist durch die ganze Flüssigkeit gleichmässig verbeitet; mit schwefliger Säure tritt vollkommene Entfärbung ein. Bei schwachem Cystingehalte tritt die orangegelbe Farbe besonders an der Oberfläche hervor; schweflige Säure lässt die orange Farbe bestehen. Bei starkem Cystingehalte ist die ganze Flüssigkeit orange, der Meniscus johannisbeerroth; schweflige Säure entfärbt nicht mehr. Die Gehaltsbestimmung geschieht entweder durch Wägung des Schwefels oder Eisens, oder colorimetrisch. Die Menge des Cystins wechselt mit der Jahreszeit; im September und October ist sie am grössten.

Ueber die Nothwendigkeit, die Technik der bacteriologischen Wasseruntersuchung gleichförmiger zu gestalten; von Francesco Abba[2]).

Die Anwendung von Farbstoffen zur Ermittelung der Herkunft von Wasser; von A. Trillat[3]). Zur Ermittelung der Herkunft von Wasser werden allgemein Farbstoffe benutzt; die Ergebnisse, welche damit erzielt werden, sind jedoch verschieden und in vielen Fällen von der Art des Farbstoffes abhängig. Trillat, welcher neuerdings bei der Anwendung von Fluoresceïn ein günstiges Ergebnis erhielt, während ihn in dem gleichem Falle Fuchsin völlig im Stiche liess, hat infolge dessen vergleichende Versuche mit verschiedenen Farbstoffen angestellt, wobei hauptsächlich der Einfluss der Bodenbeschaffenheit beobachtet wurde. Als Farbstoffe wurden benutzt: Auramin, Safranin, Congoroth, Fuchsin, Eosin, Malachitgrün, Pariser Violett, Methylenblau, Fluoresceïn und Säurefuchsin. Die meisten Lösungen von $^1/_{100000}$ der Farbstoffe wurden beim Filtriren durch Kalkboden entfärbt, eine Ausnahme bildete nur das Fluoresceïn, auf Zusatz von Essigsäure trat die Farbe des Säurefuchsins wieder hervor, die der anderen Farbstoffe nicht. Sandiger Boden und Thonboden liessen die Lösungen gefärbt, aber etwas abgeschwächt durchgehen. Torfboden entfärbt sämmtliche Farbstoffe, auch die des Fluoresceïns, auf Zusatz von Essigsäure konnte die rothe Farbe des Säurefuchsins wieder hergestellt werden. Freies Ammoniak und Ammoniaksalze entfärbten mit Ausnahme des Fluoresceïns sämmtliche Lösungen, Essigsäure brachte die Farbe des Säurefuchsins jedoch wieder zum Vorschein. Auf diese Thatsachen gestützt, empfiehlt Verf. für solche Versuche nur Säurefuchsin oder Fluoresceïn, wobei die Bodenbeschaffenheit zu berücksichtigen ist. Ueber die zu verwendende Menge der Farbstoffe kann eine genaue Angabe nicht gemacht werden.

Unter der Bezeichnung „Saprol für Grubenprüfung“ wird neuerdings von der Chemischen Fabrik Flörsheim ein Saprol in den Handel gebracht, welches mit Fluoresceïn gemischt ist, und dazu dienen soll,

---

1) Chem. Ztg. 1900, 802.

2) Ztschr. f. Hyg. 1900, 372; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1900, 852.

3) Ann. de l'instit. Past. 1899; durch Centralbl. f. Bact. u. Parask. 1900, XXVIII, S. 27, Abt. I.)

Wasserläufe auf ihre Verunreinigung mit Grubeninhalt zu prüfen. Zu diesem Zwecke wird es dem Grubeninhalte zugesetzt und zeigt eine Verbindung der Grube mit einem Wasserlaufe oder Brunnen dadurch an, dass das Wasser einen stark theer- oder leuchtgasartigen Geruch annimmt und stark grün schillert. Die Kosten für diese Prüfung sind geringe, da für eine Grube wenige Kilo des Saprols genügen, und obendrein kann sie auch von Laien vorgenommen werden. Diese beiden Eigenschaften fallen für die häufige Anwendung des Mittels sehr in's Gewicht.

Algen als Ursache der Verunreinigung von Trinkwasser; von G. P. Moore[1]).

Das Wasser der Seen für die Wasserversorgung; von P. Carles[2]).

Ueber *Thalsperrenwasser als Trinkwasser;* von Intze[3]).

Zur Hygiene des Wassers; von E. Levy und Hayo Bruns[4]).

Typhusepidemien und Trinkwasser; von H. Kruse[5]).

Amerikanische Versuche über Sandfiltration; von Gärtner[6]).

Ueber die bacteriologischen Leistungen der Sandplattenfilter; von C. Fraenkel[7]). Die bacteriologische Leistungsfähigkeit der von der Firma Fischer in Worms in den Handel gebrachten Sandplattenfilter hat Verf. gelegentlich eines Gutachtens über eine geplante Wasserversorgungsanlage eingehend geprüft. Nach seinen Versuchen ist dem Sandplattenfilter in bacteriologischer Hinsicht ein Vorzug vor dem alten Sandfilter nicht einzuräumen, Verf. sieht sich vielmehr zu der gerade entgegengesetzten Anschauung genöthigt. Damit soll die Brauchbarkeit der Sandplattenfilter für andere Zwecke, als die der Reinigung eines verdächtigen Oberflächenwassers, z. B. zum Behufe der Enteisenung, natürlich in keiner Weise bezweifelt werden.

Ueber die Filtrationskraft des Bodens und die Fortschwemmung von Bacterien durch das Grundwasser; von Francesco Abba, Edmondo Orlandi und Alipio Rondeli[8]).

Ueber die Einwirkung der Flüsse auf Grundwasserversorgungen und deren hygienische Folgen; von H. Kruse[9]).

Die Sterilisation des Wassers durch das Lapeyrère-Filter beruht nach Henry[10]) auf einer Combination von Sterilisation und Filtration. Zur Sterilisation dient Aluminiumkalkpermanganat-Pulver aus 3 Th. Kaliumpermanganat, 10 Th. getrocknetem und pulverisirtem Natriumalaun, 9 Th. ebenso behandeltem Natriumcarbonat und 3 Th. gelöschtem Kalk. 25 bis 50 g dieses Pulvers genügen zur sicheren Sterilisation von 100 Liter Wasser, welches dadurch dauernd roth gefärbt werden muss. Nun wird die entstandene Trübung und das überschüssige Permanganat durch ein reducirendes Filter aus Torffaser oder langhaarigem Wollgewebe entfernt. Das Verfahren soll absolut einwandsfreies Trinkwasser

---

1) Amer. Journ. of. Pharm. 1900, 25; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1900, 860. 2) Rép. d. Pharm. 1900, 103.

3) Centralb. f. allg. Gesundh. 1900, 1 und 47; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1900, 854.

4) Arch. f. Hyg. 1900, 178; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1900, 853.

5) Centralbl. f. allg. Gesundh. 1900, 34; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1900, 855.

6) Journ. f. Gasbel. u. Wasservers. 1900, 42; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1900, 858.

7) Hygien. Rundsch. 1900, S. 817.

8) Ztschr. f. Hygiene 1899, 66; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1900, 491. 9) Centralb. f. allg. Gesundh. 1900, 113.

10) Chem. Ztg. 1900, Rep. 123.

liefern. Die Filter werden in allen Grössen vom Taschenapparat an angefertigt.

Brauchbarkeit der Holzkohle zur Wasserreinigung. Ueber die Einwirkung von Holzkohle auf die organischen Bestandtheile des Wassers hat Malméjac[1]) einige Versuche angestellt, die aber für die jetzt oft erörterte Frage über die Herstellung bacterienfreien Trinkwassers kaum Bedeutung haben werden. Es wurden sowohl sauer, wie auch alkalisch reagirende Wässer, deren Gehalt an organischer Substanz vorher genau ermittelt war, in verschiedener Weise mit Holzkohle behandelt. Dieselbe wurde in dem ersten Falle nur durch Abblasen von dem oberflächlich anhaftenden Kohlenstaub befreit, bei einem zweiten Versuche war sie vorher mit heissem Wasser gewaschen und bei dem dritten Experiment bis zur Rothgluth erhitzt worden. Als dann nach vier Stunden filtrirt und der Rückgang an organischer Substanz festgestellt wurde, ergab sich, dass bei dem ersten Versuch die Kohle ganz ohne Wirkung geblieben war, bei dem zweiten eine unbedeutende und nur bei dem dritten eine wesentliche Verminderung der organischen Bestandtheile eingetreten war. Aber nach längerer Zeit trat auch bei der vorher nicht präparirten Kohle eine sichtbare und stetig sich vergrössernde Wirkung ein, die indessen nach fünf Tagen ihren Abschluss erreichte.

Die Sterilisation von Trinkwasser durch Chlor, Brom und Jod behandelte Kaess[2]) in einer kritischen Arbeit, aus welcher zu entnehmen ist, dass das Jod in der für die Praxis brauchbaren Concentration absolut ungenügend ist; dagegen ist der Chlorkalk nach einer halben Stunde und die Schumburg'sche Bromlösung bereits nach fünf Minuten im Stande, ein ungemein stark bacterienhaltiges Wasser in ein keimfreies zu verwandeln. Nach der Schnelligkeit, die für die Praxis von grosser Bedeutung ist, erscheint also die Sterilisation durch Brom als die geeignetste. Bekanntlich wurde letztere durch Schumburg ganz besonders vervollkommnet. Derselbe hat neben den soeben genannten Halogenen auch sämmtliche anderen gebräuchlichen Sterilisationsmittel auf ihren Werth geprüft. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen wurden im Anschluss an die Arbeit von M. Kaess bekannt gegeben.

Die Reinigung des Wassers durch Halogene; von F. Malméjac[3]). Zur Reinigung des Trinkwassers empfehlen Traube und Bassenge die Anwendung von Chlor, Schumburg Brom und Allain Jod. Um sich ein Urtheil über die Wirkung der Halogene auf verunreinigtes Wasser zu bilden, liess Verf. 0,01 Chlor, Brom und Jod auf je 1 Liter stark verunreinigten Wassers eine halbe Stunde hindurch einwirken, neutralisirte alsdann mit Natriumhyposulfit und untersuchte die so behandelten Wasserproben

1) Journal de Pharmacie et de Chimie 6, XII, No. 1.
2) Pharm. Zeitung 1900, No. 49.
3) Journ. de Pharm. et de Chim. 1900, XI, S. 364.

chemisch und bacteriologisch, wobei er zu folgenden Ergebnissen kam. In 1 Liter Wasser waren enthalten mg:

	Organische Substanz in alkalischer Lösung	Organische Substanz in saurer Lösung	Ammoniak frei	Ammoniak Albuminoïd	Sauerstoff nach 1 Tagen	Sauerstoff nach 20 Tagen	Keime im cc
Im ursprünglichen Wasser:	4,4	4,6	Spur	0,24	9,6	12,9	17 500
In Wasser behandelt mit Chlor:	3,2	3,6	„	0,16	11,6	15,3	300
„ „ „ „ Brom:	4,0	3,8	„	0,22	11,3	14,2	190
„ „ „ „ Jod:	3,8	4,2	„	0,22	10,6	13,1	90.

Die chemische und bacteriologische Untersuchung des verunreinigten Wassers führte also zu gleichen Ergebnissen, nicht aber die Untersuchungen der gereinigten Wässer. Hier hatte sich zwar die Zahl der Keime vermindert, die organischen Substanzen und das Albuminoïdammoniak wurden durch die Behandlung mit den Halogenen jedoch nur wenig beeinflusst. Interessant ist die Zunahme des Sauerstoffgehalts der Wässer bei längerem Stehen. In praktischer Hinsicht empfiehlt sich zur Reinigung des Wassers besser Jod als Chlor und Brom, da ersteres viel genauer zu dosiren, leichter zu handhaben und auch besser zu transportiren ist.

Die Anwendung von Chlorperoxyd zur Wasserreinigung. F. Schoofs[1]) fällt über das Chlorperoxyd (Cl_2O_4), welches nach dem Vorschlage von Bergé zur Reinigung von Wässern dienen soll, eine ziemlich abfällige Kritik. Die Gründe dafür sind kurz die folgenden: 1. Chlorperoxyd, welches nach Davy aus chlorsaurem Kali und Schwefelsäure nach der Gleichung: $3KClO_3 + 2H_2SO_4 = 2KHSO_4 + KClO_4 + Cl_2O_4 + H_2O$ dargestellt wird, ist eine explosive und dann auch in ihrem Wirkungswerthe unsichere Substanz. 2. Das überschüssige Chlorperoxyd muss aus dem Wasser entfernt werden, was durch Coaks und mit diesem nicht einmal leicht und einfach geschieht. 3. Da die Lösung „Bergé" in Bleibehältern aufgehoben werden soll und Blei sich löst, so bringt man mit dem Reinigungsmittel ein toxisches Gift in das zu reinigende Wasser. 4. Desgleichen nimmt in Folge obiger Reaction der Werth der Chlorperoxydlösung immer mehr ab. 5. Ist das Wasser nicht sehr gut von Chlorperoxyd befreit, so wird es in Folge der grossen Affinität des letzteren für Metalle auch die Leitungsröhren angreifen. 6. Keinesfalls ist das Wasser nach der Behandlung reicher an Sauerstoff, wie man glaubhaft machen will; im Gegentheil sind durch den Process nur schädliche Körper, wie Chlorate, Hypochlorite, hineingekommen. 7. Will man das Verfahren von Bergé für Kanal- und Flusswässer mit viel organischer Substanz benutzen, so muss man grössere Mengen von Chlorperoxyd anwenden, als wie Bergé angiebt, sonst erzielt man nur eine geringe Verminderung der organischen Substanz oder man verunreinigt das Wasser gehörig mit Chloraten und Hypochloriten. Aus allen diesen Gründen ist das Verfahren von Bergé zu verwerfen.

Natriumperoxyd ist zur Desinficirung von Trinkwasser gut

1) Revue d'Hygiene et de police sanitaire 1900, August.

geeignet; dasselbe setzt sich mit Wasser zu Natriumhydroxyd und Wasserstoffperoxyd um. Zur Bindung des Alkalis benutzte F. Blatz[1]) auf 1 g Natriumperoxyd 2 g Citronensäure. Da das Verfahren billig ist und sehr günstige Resultate, Bacterien abzutödten, giebt, so dürfte sich dasselbe als ein sehr brauchbares Wasser-Desinfectionsmittel für die Praxis empfehlen.

Kaliumpermanganat zur Brunnendesinfection; von Delorme[2]). Zur Desinfection von Brunnen hat Verf. mit vollem Erfolge Kaliumpermanganat angewandt und zwar pro Liter Wasser 5 mg. Die Farbe des Salzes wird leicht beseitigt, indem man in das Wasser einige Hände voll zerstossener Kohle wirft. Ein Brunnenwasser z. B., welches vor der Desinfection 112000 Keime im cc enthielt und einen widerlichen Geruch verbreitete, hatte nach der Behandlung mit Kal. permanganic. nur noch 150 Bacterien im cc. Die Anwesenheit des Kaliums im Trinkwasser, eine der am unangenehmsten erscheinenden Nebenwirkungen dieser Desinfectionsart, die deren Verallgemeinerung verhindert hat, ist, wie die chemischen Untersuchungen ergaben, nicht zu befürchten. Uebrigens kann ohne Nachtheil an Stelle des Kaliumsalzes das Kalksalz genommen werden. Die Leichtigkeit und Schnelligkeit — in 3—4 Tagen ist die Desinfection gesichert, die Kohle abgesetzt, das Wasser völlig klar — und die Billigkeit des beschriebenen Verfahrens machen dasselbe zu einem sehr empfehlenswerthen.

Für die Entfernung von Kalk und Magnesia aus natürlichen Wässern für industrielle Zwecke hat Griffin[3]) die zu diesem Zweck angegebenen Reagentien auf ihre Wirkung hin einer Nachprüfung unterzogen. Nach seiner Untersuchung eignen sich für die Abscheidung von Calciumcarbonat ebenso für Calciumsulfat neben Carbonat, Natronlauge und Fluornatrium auch Aluminatlösung, welche aus Natriumhydroxyd und Thonerde hergestellt ist, besonders gut. Für die Entfernung der Magnesiumsalze erwiesen sich Natronlauge und Baryumhydroxyd als das beste.

Enteisenen von Grundwasser im Untergrunde selbst. Bisher wurde behufs Grundwasserenteisenung ausnahmslos das aus dem Erdboden gehobene, also an die Oberfläche beförderte Grundwasser durch Lüftung und Filtration von seinem Eisengehalte befreit. Noch vorliegendem Verfahren wird die Enteisenung im Untergrunde selbst vorgenommen. Das Verfahren besteht darin, dass eisenfreies, sehr sauerstoffhaltiges Wasser in die einen Rohrbrunnen umgebende Bodenschicht geleitet wird. Der Sauerstoff soll sich durch Diffusion dem umliegenden Grundwasser mittheilen und dass dort vorhandene Eisen in Folge Oxydation niederschlagen. Da der Boden als Filter das niedergeschlagene Eisen zurückhält, so fördert der Brunnen eisenfreies Wasser zu Tage. D. R.-P. 114709. H. Oesten, Berlin[4]).

Ueber den Handel mit Eis. Auf Veranlassung von Girard und Bordas[5]) sind in Paris seitens der Präfectur über den Eisvertrieb genaue Vorschriften erlassen worden: 1. darf nur solches Eis als Genusseis verkauft werden, dessen Herstellung mittelst Trinkwassers erfolgt ist; 3. müssen sowohl Fabrikanten wie Zwischenhändler das Eis für industrielle und für Genusszwecke in getrennten Räumen aufbewahren und die betreffenden Räume müssen mit den entsprechenden Inschriften versehen sein;

1) Hyg. Rundsch. 1899, 1239.
2) Acad. de Méd., durch Münch. med. Wchschr. 1900, S. 1121.
3) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1900, 136.
4) Chem. Ztg. 1900, S. 1000. 5) Journ. d. Pharm. 1900, 103.

3. müssen auch die Transportmittel für Eis die Inschriften: „Genusseis“ oder „Roheis“ tragen, und es dürfen unter keiner Bedingung andere Eissorten, als die Inschrift des Transportmittels lautet, befördert werden; 4. dürfen Kleinhändler die Eissorten nur in getrennten Behältern aufbewahren. Können dieselben nur einen solchen benutzen, so ist denselben nur der Verkauf von Genusseis gestattet.

Ueber die Einwirkung von Wasser auf Blei; von Bisserie[1]). Der Verfasser hat neue experimentelle Untersuchungen über die Einwirkung von Wasser auf metallisches Blei angestellt, um die schon vielfach ventilirte, theils bejahte, theils verneinte Frage nach der Schädlichkeit von Bleiröhren endgültig zu beantworten. Er brachte destillirtes Wasser, Lösungen von Chlornatrium(1:1000), von Kaliumnitrat (1:1000), von Natriumsulfat (1:1000), von Calcium- und Ammoniumsalzen, von Gemischen aller dieser Salzlösungen sowie Trinkwasser und kohlensaures Wasser mit reinem Blei, sowie mit solchem, welches mit einem anderen Metall (Kupfer, Messing, Eisen, Nickel) in Contact war, längere Zeit in Berührung und stellte dann fest, ob eine Lösung von Blei stattgefunden hatte. Die Untersuchungen hatten folgendes Ergebniss: 1. Wasser und alle Salzlösungen greifen Blei mehr oder weniger an, wenn es sich im Contact mit einem anderen Metall (Kupfer, Messing, Eisen, Nickel) befindet. Das Einwirkungsproduct ist Bleihydroxyd. 2. Am energischsten wirken ein: reines Wasser, Nitratlösungen und Lösungen von Chloriden. Solche Flüssigkeiten greifen Blei schon in Gegenwart von Luft an, ohne dass es sich im Contact mit anderen Metallen befindet. Bicarbonatlösungen und kohlensaure Wasser wirken an sich kräftig auf Blei ein, doch wird die Einwirkung durch die sich bald bildende Schicht von unlöslichem Bleicarbonat, mit welchem sich das Metall überzieht, aufgehoben. Die Sulfate wirken in ähnlicher Weise wie die Bicarbonate, indessen ist ihre schützende Wirkung gegenüber den anderen Salzlösungen weniger wirksam, am geringsten gegenüber den Nitraten. Da die meisten Trinkwässer Bicarbonate und Sulfate enthalten, so greifen dieselben Blei nur in geringem Maasse an, doch findet stets eine Einwirkung statt, wenn sich das Blei mit einem anderen Metall im Contact befindet, besonders wenn die Röhren neu sind. Auch ist darauf Rücksicht zu nehmen, dass Trinkwässer nur wenig Bicarbonate, hingegen reichliche Mengen von Chloriden und Nitraten enthalten können, endlich kann das gebildete Bleicarbonat in den Röhren theilweise losgelöst werden, so dass dem Wasser neue Angriffsstellen in den Röhren geboten werden. Die Gefahren, welche die Einwirkung von Trinkwasser auf Blei für die Consumenten mit sich bringt, würden wesentlich vermindert werden, wenn man bei der Verwendung von Bleiröhren zu den Leitungen jeden Contact des Bleies mit einem anderen Metall — mit Messinghähnen u. dergl. — vermeiden und das Wasser vor

1) Bull. des scienc. pharmacolog.

dem Austritt zum Gebrauch durch eine Filtrirvorrichtung von etwa mechanisch mitgerissenen Bleiverbindungen reinigen würde. Das Verzinnen der Bleiröhren hat sich nicht bewährt, da durch die Contactwirkung zwischen Blei und Zinn elektrische Einwirkungen stattfinden und Corrosionen an der inneren Fläche der Röhren entstehen. Ein Zusatz von Kalk zu stark kohlensäurehaltigen Wässern ist nicht empfehlenswerth, denn hierdurch wird die Bildung von Bleicarbonat, welches gerade einen Schutz gegen die Einwirkung des Wassers auf Blei bewirkt, aufgehoben. Der Verfasser hat sich überzeugt, dass ein Wasser, welches eine sehr geringe Einwirkung auf Blei ausübte, nach Zusatz von Kalk das Metall in weit höherem Maasse angriff. Im allgemeinen ist es nach diesen Untersuchungen von Wichtigkeit, dass die bleiernen Wasserleitungsröhren nicht in unmittelbare Berührung mit anderen Metallen kommen, wenn nicht die lösende Wirkung des Wassers auf Blei wesentlich erhöht werden soll.

Zur Reinigung städtischer Abfallwässer. Anstatt städtische Abfallwässer mit Kalkmilch zu reinigen, schlägt B. Kohlmann[1]) vor, gesättigtes Kalkwasser zu benutzen, da bei Anwendung der Kalkmilch ein grosser Theil des Kalkes unverbraucht verloren geht. Verfasser stellte fest, das die alkalische Reaction eines ungenügend gekalkten Sielwassers nicht vom Ueberschuss an Kalk, sondern von dem durch den Kalk freigewordenen Alkali herrührt und dass die fällende Wirkung des Kalkes auf die Bestandtheile der Sielwässer erst dann eintritt, wenn sämmtliche Alkaliverbindungen in Calciumverbindungen übergegangen sind. Er berechnet, dass für Sielwässer allerdings bedeutende Mengen Kalkwasser erforderlich seien, dasselbe lässt sich aber durch continuirlichen Betrieb leicht gewinnen, da in rotirender Bewegung befindliches Wasser in 30 Minuten mit Kalk sich sättigt.

Mittheilungen über ein neues Verfahren zur Verarbeitung und Verwerthung der Canalwässer der Städte; von F. Russig[2]).

Zur Reinigung von Abwässer. Um eine gründliche Abwasserreinigung zu erzielen und die Abwässer zugleich für die Fischzucht nutzbar zu machen, schlägt G. Oesten[3]) Folgendes vor. Die Abwässer sollen zuerst einer gründlichen mechanischen Reinigung unterworfen, sodann in verschiedene, zusammenhängende Teiche geleitet werden. In dem ersten soll das Bacterienleben zur vollen Entwickelung gelangen, in dem folgenden sollen Crustaceen eingeführt werden, denen die Mikroorganismen zur Nahrung dienen. Die an Crustaceen reichen Abwässer sollen dann in Fischteiche geleitet werden, wo dieselben von den Fischen verzehrt werden. Das Fischleben würde also den Beweis liefern, ob das Reinigungsverfahren ein gutes ist, zugleich eine ständige Controle ausüben. Oesten hat Edelfischzuchtversuche mit Rieseldrainwasser auf dem Berliner städtischen Rieselgut Malchow jahrelang in beschriebener Weise angestellt und ist zu der Ueberzeugung gelangt, dass dies Verfahren in der Praxis durchaus erfolgreich durchführbar ist.

Ueber die Selbstreinigung der Flüsse brachte König in Gemeinschaft mit H. Grosse und H. Romberg[4]) in einer interessanten Arbeit vieles Neue. Die Selbstreinigung der Flussläufe, d. h. die völlige Unschädlichmachung der dem Wasser zugeführten schädlichen Bestandtheile, sei es durch chemische Umsetzung in

1) Hyg. Rundsch. 1900, 133.
2) Ztschr. f. angew. Chem. 1900, 126; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1900, 865. 3) Hyg. Rundschau 1900, 135.
4) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1900, 377 bis 401.

unschädliche Stoffe oder in sich verflüchtigende Gase, sowie die Zersetzung der organischen Stoffe, führte man auf Oxydation, Wirkung des Lichtes, Bewegung des Wassers, sowie auf biologische Vorgänge, Thätigkeit der Bacterien in erster Linie, sowie der Algen, Pflanzen und Thiere, mit Recht zurück. König beweist in überzeugender Weise, dass diese Vorgänge in mancher Beziehung überschätzt werden. Die directe Oxydation der organischen Stoffe spielt bei der Selbstreinigung nur eine untergeordnete Rolle, nur die Umwandlung des Schwefelwasserstoffs bezw. der Sulfide in Schwefelsäure resp. in Sulfate´ und ähnliche Vorgänge können auf directe Oxydation zurückgeführt werden. Eine Oxydation des Ammoniaks zu Salpetersäure findet nicht statt, vielmehr muss die Abnahme desselben in Schmutzwässern auf Verdunstung desselben, hauptsächlich jedoch auf Diffusion zurückgeführt werden. Wasser und Luft tauschen ihre gasigen Bestandtheile schnell gegen einander aus, Bacterien spielen hierbei keine Rolle. Es erklärt sich hierdurch, dass in den verunreinigten Wässern nur wenig freie Kohlensäure und wenig freies Ammoniak sich vorfindet, wohl aber erhebliche Mengen Stickstoff enthalten sein können, ohne dass dieselben als Salpetersäure später zum Vorschein kommen. Es ist charakteristisch für die Selbstreinigung, dass dieselbe im Sommer in Folge der Wärme durch die günstigen Verdunstungs- und Diffusionsverhältnisse bedingt, sowie bei starker Stromgeschwindigkeit schneller verläuft, als bei kühler Witterung und bei mässiger Stromgeschwindigkeit. Das Verschwinden der organische Stoffe wird allgemein der Thätigkeit der Bacterien in erster Linie zugeschrieben. König ist der Ansicht, dass ein grosser Einfluss denselben nicht zukommt, da die Selbstreinigung der Flüsse durchweg nur kurze Zeit erfordert — 8 Stunden bei der Isar, 6 Stunden beim Main, 15 Stunden in der Oder. Dagegen spielen die Fadenbacterien und andere Wasserpilze hierbei eine hervorragende Rolle. Diese chlorophyllreichen Wasserpflanzen sind dort, wo die Abwässer einmünden, in unzähligen Mengen, am Uferboden grüne Rasen bildend, vorhanden. Es beruht demnach die Selbstreinigung der Flüsse hauptsächlich auf dem vegetativen Leben im Wasser. Mit den niederen Pflanzen wetteifern die niederen Thiere, Protozoen, Rotatorien, Crustaceen, auch Insektenlarven in der Forträumung der organischen Stoffe, auch die Fische tragen nicht unwesentlich dazu bei. Auch höhere grüne Wasserpflanzen wirken nach Versuchen von König an der Selbstreinigung mit. Wie Versuche ergaben, können 1. die Pflanzen Elodea canadensis Rich., Potamogeton crispus L., Myriophyllum proserpinacoïdes Gill., Ceratophyllum demersum L., höchst wahrscheinlich auch Salvinia natans ihren Stickstoff aus organischer Quelle decken. 2. Die Pflanzen Elodea canadensis Rich., Potamogeton crispus L., Myriophyllum proserpinacoïdes Gill, Myriophyllum prismatum, Ceratophyllum demersum L., Salvinia auriculata Aubl., Azolla caroliniana Willd. können ebenfalls ihren Kohlenstoffbedarf in kohlensäurefreien

Lösungen aus organischer Quelle decken unter bedeutender Vermehrung der Trockensubstanz.

Vergleichendes Studium einiger Schnellreinigungsverfahren für Wässer; von F. Malméjac[1]).

Bericht über die seitens der Sachverständigencommission an der Versuchskläranlage für städtische Abwässer auf der Pumpstation Charlottenburg angestellte Versuche; von Schmidtmann, Proskauer, Elsner, Wollny, Baier, und Thiesing[2]).

Zur Frage über die Natur und Anwendbarkeit der biologischen Abwasserreinigungsverfahren, insbesondere des Oxydationsverfahrens; von Dunbar[3]).

Beitrag zur Kenntniss des Oxydationsverfahrens zur Reinigung von Abwässern; von Dunbar[4]).

Biochemische Reinigung des Wassers; von Tixier[5]).

Ueber das Proskowetzsche Verfahren zu Reinigung der Zuckerfabriksabwässer; von M. Hönig[6]).

Neue Versuche über die Unschädlichmachung von Stärkefabrikabwässern; von Seelos[7]).

Mineralwasser.

Unter natürlichem Mineralwasser ist nach Popp[8]) nur solches Wasser zu verstehen, das ohne willkürliche Veränderung seiner Mineralbestandtheile in der Beschaffenheit, wie die Mineralquelle dasselbe liefert, in Flaschen und Krüge gefüllt wird. Alle anderen Mineralwässer sind ihrer Herstellungsweise entsprechend als Halbfabrikate (ähnlich der Bezeichnung bei gallisirten Weinen) oder als künstliche Mineralwässer zu bezeichnen. Man kann die Mineralwässer in folgende vier Gruppen eintheilen: 1. natürliche unveränderte, — 2. durch Ausscheiden einzelner Stoffe veränderte Halbfabrikate, — 3. durch Vermehrung vorhandener Bestandtheile veränderte Halbfabrikate, — 4. nachgeahmte (künstliche) Mineralwässer. Bei den Halbfabrikaten werden durch Lufteinwirkung die gelösten Eisenoxydulsalze in Oxydsalze übergeführt und letztere dadurch ausgefällt, sodann wird Kohlensäure als Ersatz für die bei solcher Behandlung verloren gegangene künstlich zugeführt, ferner werden dieselben durch Zusatz von Kochsalz, doppeltkohlensaurem Natron, citronen- und weinsauren Salzen, dem Geschmack entsprechend, verändert. Der physiologische Werth der Halbfabrikate ist dadurch ein anderer. In bacteriologischer Hinsicht sind die natürlichen Mineralwässer keimfrei, dagegen enthalten die Halbfabrikate und die künstlichen Mineral-

1) Journ Pharm. Chim. 1899, 344; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1900, 497. 2) Vierteljahresschr. f. ger. Med. u. öff. Sanitätsw. 1900, 262; Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1900, 498.
3) Vierteljahrsschr. f. öff. Gesundheitspfl. 1899, 625; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1900, 499. 4) Vierteljahrsschr. f. ger. Med. u. öff. Sanitätsw. 1900, 178; Ztschr. f. Unters. f. Nahr.- u. Genussm. 1900, 500.
5) Journ. Pharm. Chim. 1899, 297; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1900, 501. 6) Zeitschr. d. Ver. deutsch. Zucker-Ind. 1899, 1021; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1900, 502. 7) Ztschr. f. Hyg. 1899, 469; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1900, 503.
8) Ztschr. f. öffentl. Chem. 1900, 214.

wässer mehr oder weniger Mikroorganismen und sind durch den grösseren Keimgehalt minderwerthig. Natürliche Wässer unterscheiden sich auch dadurch von den Halbfabrikaten, dass sie ihre Kohlensäure, welche viel fester gelöst ist, nur allmählich abgeben, während die letzteren dieselbe schnell entbinden. Aus diesen Gründen ist für Halbfabrikate ein Deklarationszwang durchaus angebracht.

Ueber diesen Gegenstand äusserte sich auch F. Evers[1]), welcher den Ausführungen Popp's beistimmt und für die Beurtheilung von Mineralwasser folgende Grundsätze aufstellt.

1. Als „natürliche" Mineralwässer sind nur solche zu beizeichnen, die ohne willkürliche Veränderung, vielmehr in der Beschaffenheit wie sie der Quelle entströmen, auf Flaschen gefüllt werden. 2. Als „natürlich-kohlensaure" oder „natürliche kohlensaure" Mineralwässer sind nur solche zu bezeichnen die in ihrem natürlichen Zustande eine wesentliche Menge freier Kohlensäure enthalten und ohne willkürliche Veränderung, vielmehr in der Beschaffenheit wie sie der Quelle entströmen, auf Flaschen gefüllt werden. 3. Absichtliche oder wissentlich nicht verhinderte unterirdische Vermischung von Mineralquellwasser mit Oberflächenwasser (Grundwasser) zu dem Zwecke, dadurch eine Verdünnung zu salzhaltigen Mineralwassers zu erzielen oder die unterirdische Zuführung von Kohlensäure zu Mineralquellwasser aus der Quelle benachbarten Kohlensäurequellen (Mofetten) ist als willkürliche Veränderung anzusehen und wie unter 4 angegeben auf Etiketten und Reklamen zu deklariren. 4. Orts-, Personen- oder Sympathienamen, welche zur Bezeichnung von natürlichen Mineralquellen dienen, dürfen im Verkehre, auf Etiketten, Reklamen und dergl. für die unter 1 bis 3 genannten Mineralwässer nur dann Verwendung finden, wenn sie einen Zusatz erhalten, aus dem in einer für das Publikum, bezw. den Consumenten deutlich auffallenden und unzweideutigen Weise die Art der Veränderung des Wassers hervorgeht. 5. Mineralwässer, welche einer natürlichen Quelle entstammen, deren natürlicher Zustand jedoch willkürlich in irgend einer Weise verändert worden ist, dürfen bei öffentlichen Anpreisungen, auf Etiketten, Reklamen und dergl. nicht mit den Eigenschaften belegt werden, die lediglich dem unveränderten Quellwasser, wie es der Quelle entströmt, eigen, noch sonst den Anschein zu erwecken geeignet sind, dass es sich um das natürliche unveränderte Quellwasser handelt.

Bleimantelrohre sind in Mineralwasserfabriken verboten. Neuerdings sind in Mineralwasserfabriken zu den Leitungen mehrfach mit einem Bleimantel umgebene Zinnrohre (Bleimantelrohre) oder nur innen verzinnte oder mit einer Zinneinlage von ungleicher, oft nur sehr geringer Wandstärke versehene Bleirohre verwendet worden. Dieser Verwendung der bezeichneten Rohre stehen erhebliche gesundheitliche Bedenken deshalb entgegen, weil sich nicht nur, besonders an den Knickungsstellen, das Zinn in Blasen erhebt und abblättert, sondern auch beim Zusammenlöthen öfters brechender Rohre Theile des äusseren Bleimantels auf die innere Leitungsfläche gelangen. Es ist sonach nicht zu vermeiden, dass das durch diese Rohre laufende Mineralwasser mit dem Blei in directe Berührung kommt, eine ausreichende Controle der Wandstärke des Zinnrohres, wie der vorgenommen Löthungen ist aber gänzlich unausführbar. Das Königlich Sächsische Ministerium des Innern hat daher die Verwendung derartiger Rohre zu dem bezeichneten Zwecke für unzulässig erklärt.

Einrichtung zur Gewinnung kohlensäurehaltigen Wassers. D. R.-P. No 106056 für Sigmund Herczeg und Johann Derckas in Aszód, Ungarn. Das zu sättigende Wasser wird mittelst einer Maschine, welche nach Art einer Dampfmaschine gebaut ist und durch Kohlensäure an Stelle

1) Pharm. Ztg. 1900, 376.

von Dampf betrieben wird, in den Sättigungsbehälter gepumpt und in letzterem mittelst der Kohlensäure, welche aus der Maschine nach vollzogener Arbeitsleistung austritt, gesättigt.

Befreiung natürlicher Mineralwässer von Eisen. D. R.-P. No. 105636 von S. Simon in Wien. Um das doppeltkohlensaure Eisenoxydul aus natürlichem Mineralwasser auszuscheiden, ohne das Wasser in seiner sonstigen Beschaffenheit zu verändern, wird das Wasser in einer Kohlensäureatmosphäre mit der zur Umwandlung des doppeltkohlensauren Eisenoxyduls in unlösliches Eisenhydroxyd erforderlichen Menge Sauerstoff behandelt.

Ueber die Quellen von Salsomaggiore machte Emilio Curàtulo[1]) folgende Angaben: Die Quellen von Salsomaggiore, einem freundlichen Städtchen der Provinz Parma, werden alljährlich von 10- bis 12000 Kranken aus allen Gegenden Italiens besucht. Das Wasser der Quellen ist von bedeutendem Einfluss bei Erkrankungen der weiblichen Geschlechtsorgane. Es gehört zu den stärksten Salz-Jod-Bromwässern, ebenso zu den stärksten Lithium- und Strontiumquellen. Die in 24 Stunden aus den 6 Brunnen von Salsomaggiore erhältliche Menge Wasser ist so bedeutend, dass man täglich 500 kg Lithium daraus gewinnen könnte. Die von Nasini zu Padua ausgeführte Analyse ergab (in der Hauptsache) folgende Bestandtheile in 1 kg des Wassers:

Natriumchlorid	137,37824
Ammoniumchlorid	0,56821
Calciumchlorid	14,13836
Magnesiumchlorid	4,98198
Strontiumchlorid	0,22807
Strontiumsulfat	0,53825
Lithiumchlorid	0,65544
Magnesiumbromid	0,27098
Magnesiumjodid	0,05916
u. s. w. u. s. w.	
insgesammt feste Bestandtheile:	159,00572

Die Mutterlauge, welche bei der Fabrikation des Kochsalzes zurückbleibt, enthält im Liter bei 33° Bé.

Jod	3,52 g
Brom	5,30 g
Lithium	1,88 g
Natriumchlorid	44,25 g.

Ueber das Vorkommen von Fluor in den Mineralwässern von Spanien und Portugal; von A. J. Ferreira da Silva und Alberto d'Agniar[2]).

Ueber die Wirkung der Schwefelsäure; von C. Amsler[3]).

Luft.

Der Nachweis kleiner Mengen Kohlenoxyd geschieht am besten nach Kinnicut und Sanford[4]) auf jodometrischem Wege durch Jodpentoxyd, welches bei 150 bis 200° C. Kohlenmonoxyd unter Freimachung von Jod zu Kohlendioxyd weiter oxydirt. Das freigewordene Jod wird mit einer $^1/_{1000}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung bestimmt. 25 g Jodpentoxyd, welches aus resublimirtem Jod durch Einwirkung von Salpeter dargestellt, auf gewöhn-

---

1) Berl. Klin. Wochenschr. 1900, 967.
2) Bull. de la Soc. chim. de Paris (3) 21, 887.
3) Corresp.-Bl. f. Schweiz. Aerzte 1900, 263. 4) Chem. Ztg. 1900, Rep. 48.

liche Weise gereinigt und bei 150° durch einen von allen reducirenden Substanzen befreiten Luftstrom von den letzten Spuren freien Jods befreit wurde, werden in einer kleinen U-Röhre im Oelbade auf 150° erhitzt. Vorgelegt sind zwei weitere U-Röhren mit Schwefelsäure und Stückchen Kaliumhydroxyd, um alle ungesättigten Kohlenwasserstoffe, sowie Schwefelwasserstoff, schweflige Säure u. s. w. vom Jodpentoxyd abzuhalten. Der Jodpentoxydröhre folgte noch eine Wolff'sche Blutabsorptionsröhre mit 0,5 g Jodkalium in 5 cc Wasser. Es gelang auf diese Weise, 0,025 cc Kohlenoxyd in 1000 cc Luft nachzuweisen.

Zum Nachweis der Verbreitung der Schwefelsäure in der Atmosphäre benutzt H. Ost[1]) Baumwollenstoff; am besten eignet sich der bekannte flockige Handtuchstoff Flaconné, welcher asche- und schwefelarm ist. Stücke von 20 × 30 c Fläche werden mit Barythydrat getränkt und durch Bindfaden an allen vier Zipfeln in straff gespanntem Zustande in den Zweigen von Bäumen festgebunden, ohne die Zweige zu berühren. Die Zeugstücke wurden in der Weise vorbereitet, dass 40 Stück — jedes Stück 22 g schwer — einige Zeit in verdünnte Salzsäure gelegt, gewaschen und darauf mit einer warmen Lösung von Aetzbaryt (500 g in 8 Liter Wasser) getränkt wurden. Jedes Zeugstück enthielt 3 bis 4 g $BaCO_3$. Vor dem Imprägniren wurden die mit Salzsäure ausgewaschenen Zeugstücke analysirt; dieselben enthielten im Mittel 6 mg Schwefelsäure. Nachdem die Zeugstücke 6 Monate in der Luft gehangen hatten, wurden sie auf ihren Schwefelsäuregehalt in der Weise geprüft, dass sie in kleine Stücke zerschnitten, lufttrocken gewogen und auf je 10 g mit einer Lösung von 5 g Soda abgedampft, bei niedriger Temperatur verkohlt, mit Wasser vollständig ausgelaugt, verascht, die Asche mit 2,5 g $KNaCO_3$ geschmolzen und mit Wasser ausgekocht wurden. Die beiden alkalischen Lösungen wurden dann vereinigt, zur Abscheidung der Kieselsäure zur Trockne verdampft, mit Salzsäure aufgenommen und siedend heiss in bekannter Weise mit Chlorbaryum gefällt. Um jede Fehlerquelle zu vermeiden, benutzt man an Stelle des Gases Spiritusflammen. Interessant ist nun, dass durch diese völlig einwandsfreien Untersuchungen bewiesen wurde, dass auch in rauchfreiem Gelände, wo keine Industrie in der Nähe ist, Schwefelsäure in der Luft sich befindet, sogar in der als rein befundenen Gebirgsluft. Die Schwefelsäure entstammt nicht dem mineralischem Staub, sondern höchstwahrscheinlich aus den Essen, deren Auswürfe demnach die gesammte Atmosphäre bis hoch in die Berge durchsetzen. Selbstverständlich ist diese Schwefelsäure in ihren geringen Mengen ohne jeden schädlichen Einfluss für Menschen und Pflanzen, da sie längst in chemischer Verbindung mit Basen in Salze übergegangen ist.

---

1) Die Chem. Ind. 1900, 292—296.

Gebrauchsgegenstände.

Zur Seifenanalyse. Eine directe Wasserbestimmung ist bei der Seifenanalyse nach Shukoff und Nogin[1]) nicht empfehlenswerth, wenn man die ausgetrocknete Seife zur Fettsäurebestimmung benutzen will, da dieselbe bei dem Trocknen eine Zersetzung erleidet. Es empfiehlt sich, den Wassergehalt aus der Differenz zu bestimmen. Zur Fettsäurebestimmung entnimmt man nach Angabe des Verfassers 4 bis 5 g praktisch mittelst eines Korkbohrers aus der Mitte des Seifenstückes und giebt sie in ein Becherglas. Die Seife wird mit 30 cc Normalschwefelsäure übergossen und zur völligen Zersetzung warm gestellt. Die klaren Fettsäuren werden durch Abkühlen zum Erstarren gebracht und die wässerige Säure durch ein Filter abgegossen. Die Fettsäuren werden noch dreimal geschmolzen und ausgewaschen, wobei stets dasselbe Filter benutzt wird, dann dieselben in Aethyläther gelöst, der Aether abdestillirt und die Säuren bei 95 bis 100° C. in einem Dampftrockenschrank 20 Stunden getrocknet. Die gewogenen Fettsäuren werden in säurefreiem Alkohol gelöst und mit wässeriger Natronlauge mit Phenolphthaleïn als Indicator titrirt.

Zur Untersuchung von Seifen haben H. Henriques und O. Meyer[2]) eine neue Methode beschrieben, welche es unter Benutzung eines besonderen, leicht zusammenzustellenden Apparates ermöglicht, in einfachster Weise in der Seife nicht nur freies und kohlensaures Alkali mit grösster Genauigkeit zu bestimmen, sondern auch nebenbei eine grössere Menge anderer Constanten der Seifenanalyse ohne wesentliche Mühe zu gewinnen, so dass die Gesammtanalyse in kurzer Zeit abgeschlossen werden kann.

Zur Bestimmung des Rohrzuckers in Glycerinseifen verfährt man nach Franz Freyer[3]) folgendermaassen. 16,28 g Seife (¼-Normalgewicht für 250 cc) löst man in 50—100 cc warmen Wassers und versetzt die heisse Lösung unter Umschütteln mit einem Ueberschuss von 10%iger Chlorbaryumlösung, bis kein Schaum mehr auftritt, (etwa 40 cc). Nach dem Erkalten füllt man auf 260 cc auf, wobei das Volumen des Barytniederschlages zu 10 cc angenommen worden ist, filtrirt und polarisirt. Auf Anwesenheit von reducirendem Zucker wird mit Fehling geprüft. Ferner werden 50 cc der Lösung mit 5 cc Salzsäure vom spec. Gewicht 1,125 in bekannter Weise 5 Minuten lang bei 70° erhitzt und nach dem Abkühlen bei 20° C. polarisirt. Einer Rechtsdrehung von 100 entspricht praktisch nach der Inversion eine Linksdrehung von 28. Erhält man eine geringere Linksdrehung als 28 unter Berücksichtigung der Verdünnung mit Salzsäure (1/10), so bestimmt man in der invertirten Lösung den Zucker mit Fehling. — Rohrzucker wird als Füllmaterial für durchscheinende Toiletteseifen nach dem Orient benutzt, da solche Seifen eine

1) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1900, 284.
2) Ztschr. f. angew. Chem. 1900, 785. 3) Oesterr. Chem. Ztg. 1900, S. 25.

höhere Temperatur als Glycerinseifen vertragen, ohne Flüssigkeit auszuschwitzen.

Zur Bestimmung der Säure- und Verseifungszahlen von Wachs hat O. Eichhorn[1]) eine neue Modification der Hübl'schen Methoden angegeben, deren wesentliches Moment darauf beruht, dass an Stelle des bisher gebräuchlichen Aethylalkohols, der immer nur einen Theil des Wachses löst, Amylalkohol bei der Verseifung angewendet wird. Die Verseifung ist hierbei schon nach etwa 15 Minuten vollendet. Zur Bestimmung der Säurezahl übergiesst man etwa 6 g Wachs in einem Erlenmeyer-Kolben mit 60 cc reinem Amylalkohol, erhitzt bis zum Kochen und titrirt nach Zugabe von Phenolphtaleïnlösung mit alkoholischer $^1/_{10}$-Normalkalilauge (nimmt man stärkere Kalilauge, so beeinträchtigen Titrirfehler die Genauigkeit der Methode), bis die entstehende Rothfärbung anfängt langsamer zu verschwinden. Da dieser Uebergang sehr scharf zu erkennen ist, so ist man über das Ende der Reaction gar nicht im Zweifel. Ist die Flüssigkeit durch starke Abkühlung im Verlaufe des Titrirens trübe geworden, so erwärme man wieder die noch farblose Flüssigkeit bis zur Lösung, vermeide aber, sie zu heiss zu Ende zu titriren. Es gelingt auch leicht, die letzten Tropfen Kalilauge bei ca. 60° C., dem Beginn der Wachsausscheidung, zuzusetzen, wodurch etwaige Verseifung fast ganz vermieden wird. Infolge dessen hat Verf. in allen Fällen niedrigere Säurezahlen erhalten, als man sie nach dem bisher üblichen Verfahren erhält. Amylalkohol löst Wachs in der Wärme vollkommen und mischt sich in den oben angegebenen Verhältnissen auch mit alkoholischer Kalilauge. Von Carnaubawachs nimmt man am besten nur 3 g und löst in 120 cc Amylalkohol. Der gefundene Werth ist höher, als er bisher angegeben ist. — Zur Bestimmung der Verseifungszahl bringt man ca. 5 g Wachs in einen Erlenmeyer-Kolben von etwa 300 cc Inhalt, übergiesst mit 60 cc reinem Amylalkohol und lässt aus einer Pipette 25 cc alkoholische Normalkalilauge hinzufliessen. In einen zweiten Kolben bringt man in gleicher Weise 60 cc Amylalkohol und 25 cc Normalkalilauge. Dieses Gemisch dient zur Bestimmung des Titers der Kalilauge. Da Verf. selbst bei recht reinem Amylalkohol beim Kochen desselben mit alkoholischer Kalilauge eine Abnahme der Alkalinität gefunden hat, was sich durch einen Estergehalt erklärt, so möge darauf aufmerksam gemacht werden, dass zur Bestimmung des Titers der Kalilauge und zur Verseifung des Wachses durchaus gleiche Mengen Amylalkohol genommen werden müssen. Nach Zusatz der Kalilauge taucht man die beiden Kolben in zwei siedende Wasserbäder oder in Dampfbäder, in denen der Kolbeninhalt nach wenigen Minuten ins Kochen geräth. Ein Rückflusskühler ist ganz unnöthig. Man schüttelt den Kolben am Anfang etliche Male um, bis sich das Wachs gelöst hat. Nach einer halben Stunde ist die Verseifung zu Ende. Nun wird 1 cc 1%iger

1) Ztschr. f. anal. Chem. 1900, Heft 10.

Phenolphthaleïnlösung zugesetzt und der Ueberschuss der Kalilauge mit $^1/_2$-Normalsalzsäure unter starkem Umschütteln zurücktitrirt. Dabei beobachte man folgendes: Ist die Flüssigkeit durch die zugesetzte Salzsäure farblos geworden, so bringe man sie wieder in das Wasserbad, warte, bis sich zwei Schichten gebildet haben, und höre mit dem Zusatz der Salzsäure nicht früher auf, als bis die untere wässrige Schicht auch nach längerem Erwärmen sich nicht mehr röthet, sondern rein gelb bleibt. Bei gelbem Wachs setzt man zweckmässig noch 10—15 cc Wasser zu, um den Farbenumschlag deutlicher erkennen zu können, bei Japanwachs 25 cc Wasser. Von Japanwachs wägt man etwa 3,5 g ab. Den Titer der Kalilauge stellt man in gleicher Weise fest und titrirt mit Salzsäure so lange, bis die untere Schicht beim Erwärmen farblos bleibt. Ceresin hindert oder verzögert bei Anwendung der geschilderten Methode in keiner Weise die Verseifung. Eine Mischung von 75 % Wachs und 25 % Paraffin gab in gleicher Weise nach der Umrechnung auf reines Wachs den normalen Werth. Carnaubawachs gab im Mittel 95,1 als Verseifungszahl. Man nimmt zur Bestimmung derselben nur 3 g Wachs und 120 cc Amylalkohol.

Zur Untersuchung von Wachs. Aus einer grösseren Zahl Analysen von Wachs zieht A. Dlusski[1]) den Schluss, dass die Verseifungszahl nach v. Hübl eine unerlässliche Probe ist, denn sie kann schon auf die Reinheit des Wachses und die Art der Verfälschung hinweisen. Schon 2 % Ceresin oder Paraffin geben nach beendigter Verseifung eine trübe Flüssigkeit, in der Kügelchen der unverseiften Substanz schwimmen. Dieses Verhalten ist empfindlicher als eine Schlussfolgerung aus der v. Hübl'schen Zahl, besonders bei Wachssorten mit höherer Säure- und Aetherzahl. In der Praxis ergab es sich, dass mitunter die v. Hübl'sche Zahl von der Norm abwich, ohne dass Verfälschungen vorlagen. Auf den Markt kommt häufig ein Wachs, das in seiner Gewinnung vom gewöhnlichen abweicht, indem es aus den Kadavern von Bienen und der ihnen anhaftenden Wachstheilchen ausgeschmolzen wurde. Es lassen sich aus diesem Material, welches billig ist, 3 bis 10 % Wachs gewinnen. Lagert das Material längere Zeit vor seiner Verarbeitung, so könnte die eintretende Fäulniss auf die Zusammensetzung des Wachses einen Einfluss ausüben. Ein Wachs dieser Herkunft gab bei der Analyse: Säurezahl 19,6, Aetherzahl 75,7, Verseifungszahl 95,2, Verhältniss 1:3,88. Dasselbe Wachs, durch Papier filtrirt, gab die Werthe 18,9 bezw. 77,35 bezw. 96,25 und die Verhältnisszahl 1:4,09.

Zur Untersuchung von Bienenwachs. J. Werder[2]) macht darauf aufmerksam, dass die Vorschriften zur Bestimmung der Aether- bezw. Verseifungszahl, namentlich was Art und Dauer des Kochens betrifft, sehr auseinander gehen. Die ursprüngliche v. Hüblsche Vorschrift empfiehlt 45 Minuten langes Kochen im

1) Chem. Ztg. 1900, Rep. 4. 2) Chem. Ztg. 1900, S. 967.

Wasserbade, Becker 30 Minuten, aber unter 5 cm Druck. Nach Buchner ist es zweckmässig, 1 Stunde direct über dem Drahtnetze zu erhitzen; Woy verbindet den Verseifungskolben mit einem Müllerschen Extractor, der das Volumen des Kolbens constant erhält, und erhitzt ½ Stunde; Glodt-Guyer schlägt zweistündiges Kochen vor. Dabei variiren die anzuwendenden Substanzmengen von 2—10 g. Nach des Verfassers Erfahrungen genügt ein 45 Minuten langes Kochen im Wasserbade bei Anwendung von 5 g Wachs nicht zur vollständigen Verseifung aller Wachssorten. Nach seinen Erfahrungen verdient der Vorschlag Buchners, 1 Stunde direct über dem Drahtnetze zu erhitzen, allgemein eingeführt zu werden. Ein Springen der Erlenmeyer ist bei Verwendung eines Pilzbrenners nicht zu befürchten. Ein relativ geringer, unter 5 % liegender Zusatz von Paraffin oder Ceresin in einem Bienenwachs giebt sich schon bei der Bestimmung der Verseifungszahl dadurch zu erkennen, dass der Kolbeninhalt, bestehend aus 5 g Wachs, ca 25 cc n/2 alkoholischer Kalilauge und 20 cc 95 %igen Alkohols auch nach einstündigem Kochen auf dem Drahtnetze am Rückflusskühler nicht klar wird, und dass er, selbst noch heiss mit kochendem Wasser verdünnt, eine deutlich trübe Lösung giebt. Verfasser hat Versuche angestellt, die dahin zielten, den Gehalt eines Wachses an Paraffin oder Ceresin wenigstens annähernd quantitativ zu bestimmen, indem er diejenigen Bestandtheile quantitativ ermittelte, welche nach dem Verseifen des Wassers durch Aether noch ausziehbar waren, d. h. also in der Hauptsache der Myricylalkohol und die Kohlenwasserstoffe. Zu diesem Zwecke wurden 2 g Wachs in einem etwa 70 cc haltenden Kölbchen durch einstündiges Kochen mit 5 cc n/1 alkoholischer Kalilauge und 15 cc Alkohol auf dem Drahtnetze am Rückflusskühler verseift, die Lösung in eine Porcellanschaale übergespült, der Alkohol bis auf 15 cc bei gelinder Wärme abgedampft, der Rückstand mit Sand angerieben, getrocknet und 3 Stunden im Soxhlet mit fett- und wasserfreiem Aether extrahirt. Der Rückstand der ätherischen Lösung, ein consistentes Fett, wurde bei 100° etwa 1 Stunde getrocknet und die letzten Reste des Aethers ausgeblasen. Bei 21 notorisch reinen Mustern schwankte der Gehalt an ätherlöslichen Stoffen nach der Verseifung zwischen 48,55 und 53,01 %. Der Schmelzpunkt des Aetherextractes wurde in verschiedenen Proben zu 71 bis 74° C. ermittelt. Ein Gehalt an Paraffin oder Ceresin erhöht den Aetherextract. Ein Wachs mit 50,06 % Aetherextract lieferte nach Zusatz von 5 % Paraffin 55,13 % Aetherextract, ein Wachs mit 51,89 % Aetherextract gab nach Zusatz von 5 % Ceresin 54,28 % Aetherextract. In einem Falle gelang es allerdings nicht, einen Zusatz von 5 % Ceresin aufzudecken. Dieses Wachs schweizerischer Provenienz gab nur 47,43 % Aetherextract nach der Verseifung, eine Mischung mit 5 % Ceresin 51,84, eine mit 8 % Ceresin 54,15 %, d. h. die Mischung mit 5 % Ceresin lieferte nicht mehr Aetherextract als ein normales, reines Bienenwachs. Dagegen fiel die qualitative

Prüfung auf Ceresin selbstredend positiv aus. Karl Dieterich[1]) bestätigte die Angaben Werders über die Dauer der Verseifung bei Anwendung von 5 g Wachs. Nach dem D. A.-B. IV sollen 5 g Wachs mit 20 cc n/2 alkoholischer Kalilauge 1/2 Stunde am Rückflusskühler verseift werden. Hiermit erlangt man falsche Zahlen. Die vorgeschriebene Menge von Lauge genügt mit der vorgeschriebenen Erhitzung von 1/2 Stunde nur dann, wenn man nicht wie das D. A.-B. IV angiebt, 5 g, sondern, wie stets üblich, nur 3 g in Arbeit nimmt. Nach seinen Untersuchungen ist auf 5 g entweder die doppelte Menge Lauge erforderlich, oder aber nach Werder ein Erhitzen von mindestens 1 1/4 Stunden. Im Interesse des schnellen Arbeitens schlägt er vor, 3 g Wachs zu verwenden.

Ueber Analyse und Beurtheilung von gelbem Bienenwachs sprach Helt[2]) im Hamburger Bezirksverein Deutscher Chemiker. Zur Bestimmung der Säure und Verseifungszahl werden 5 g Wachs in einem Jenenser Kolben mit ca. 30 cc neutralisirtem Alkohol erwärmt, bis das Wachs geschmolzen ist, und die freie Säure nach Phenolphthaleïnzusatz mit n/2 alkoholischer Kalilauge titrirt. Man fügt weitere 30 cc Lauge hinzu, kocht 1 Stunde am Rückflusskühler und titrirt den Ueberschuss mit Normalsäure zurück. Während des Siedens setzt man den Kolben auf eine mit einem kreisförmigen Ausschnitt versehene Asbestplatte, damit die nicht mit Flüssigkeit bedeckte Kolbenwand nicht überhitzt werden kann. Der zurückfliessende Alkohol spült dann alle sich an der Kolbenwand hinaufziehenden Wachstheilchen zurück. Zur Bestimmung der Kohlenwasserstoffe giebt man 1 g Wachs in ein starkwandiges Probierrohr aus hartem Glase, setzt dasselbe so in ein doppelwandiges Luftbad, dass die obere Hälfte aus demselben herausragt, lässt schmelzen und fügt 4 g entwässertes, mässig fein gepulvertes Aetzkali so langsam zu, dass alles Wachs von demselben aufgesogen wird. Zur grösseren Sicherheit kann man dann noch eine dünne Schicht Kalikalk darüber geben. Das Rohr wird nun mit einem Gummistopfen, durch welchen ein Gasableitungsrohr in Wasser führt, verschlossen und langsam auf 250° erhitzt, bis die Gasentwickelung aufhört, was nach etwa 1 Stunde der Fall ist. Nach dem Erkalten giebt man 3 cc Wasser zur Schmelze, erwärmt eine Stunde auf ca. 100° und bringt die Schmelze in eine Reibschaale. Das Rohr wird mit gebranntem Gips ausgerieben und zur Hauptmasse gegeben, die man mit Gips innig verreibt, kurze Zeit im Luftbade hart werden lässt, zerrieben mit Aether in eine Kochflasche giebt, und am Rückflusskühler einige Zeit im Sieden erhält. Die ätherische Lösung der Kohlenwasserstoffe filtrirt man in ein Kölbchen, wäscht gut nach, trocknet und wägt. — Das spec. Gewicht bestimmt Helt durch die Hagersche Schwimmprobe. Auf Stearinsäure wird nur qualitativ geprüft. Mehr Aufmerksamkeit als bisher sollte dem Wassergehalt gewidmet

1) Pharm. Ztg. 1900, 888. 2) Ztschr. f. angew. Chem. 1900, S. 152.

werden. Als Grenzzahlen fand Verf. mit C. Ahrens: Spec. Gewicht 0,964—0,970, Säurezahl 18,37—20,94, Verseifungszahl 90,1 bis 98,89, Verhältnisszahl 3,60—4,05, Buchner-Zahl 2,0—5,91, Kohlenwasserstoffe 12,8—17,35. Verf. glaubt, dass die in dem Werke von Benedikt angegebenen Grenzzahlen einer Correctur bedürfen. Ein Wachs mit einem spec. Gewicht von 0,956 ist ganz sicher ebenso verfälscht, wie ein solches mit einer Verseifungszahl von wesentlich über 100.

Analyse des Bienenwachses. A. Funaro[1]) betont, dass nur eine vollständige Untersuchung eine Verfälschung des Wachses feststellen könne unter Angabe der Art und des Grades derselben. Ausser den üblichen Methoden, wie Bestimmung des spec. Gewichtes, Schmelzpunktes, der Säurezahl, Jodzahl, legt Verf Werth auf die Verfahren nach Fehling und Donath. Man lässt nach Fehling das Wachs ungefähr eine Minute mit 92 %igem Alkohol kochen und dann abkühlen. Nach dem Filtriren darf mit wässeriger Chlorcalciumlösung keine Trübung entstehen. Eine Trübung deutet auf Stearinsäuregehalt. Auch nach Erwärmen von 10 g Wachs mit 120 g Wasser und 1 g kohlensaurem Natron muss die Flüssigkeit nach dem Abkühlen ungetrübt bleiben, falls das Wachs rein ist. Das Verfahren nach Donath ist folgendes: 1 g Wachs wird mit 8 g Salpetersäure eine Minute lang im Sieden erhalten, dann mit der gleichen Menge Wasser verdünnt und mit einem Ueberschuss Ammoniak behandelt. Die abgegossene Flüssigkeit muss, falls reines Wachs vorliegt, strohgelb sein. Enthält dasselbe Harzzusatz, so ist dieselbe gelbroth, roth oder braun.

Japanwachs untersuchten Geitel und von der Want[2]) von neuem. Das Japanwachs ist kein eigentliches Wachs und wird besser als Japantalg bezeichnet. Stearinsäure und Arachinsäure sind im Japanwachs nicht vorhanden, wohl aber kann das bei Anwendung möglichst wasserfreier alkoholischer Kalilauge zur Titration der Wachsfettsäuren bei Abkühlung ausfallende Kaliumsalz der Japansäure zur Verwechselung mit Arachinsäure Veranlassung geben. Neben Japansäure wurden bei der Verseifung auch Palmitinsäure und Oelsäure erhalten. Aus Alkohol oder Chloroform krystallisirt die Japansäure in feinen, weissen Blättchen die bei 117,7° schmelzen und in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer löslich sind. Die Säure ist eine gesättigte, enthält keine Hydroxylgruppen und gehört mit der Formel $C_{20}H_{40}(COOH)_2$ zur Bernsteinsäurereihe. Die Japansäure kommt wahrscheinlich als gemischtes Glycerid im Japanwachs vor.

Chemischer Nachweis von Gespinnstfasern. Zum Nachweise von Gespinnstfasern hat E. Jandrier[3]) eine Methode ausgearbeitet, welche sich auf die Thatsache stützt, dass Cellulose durch Schwefelsäure in Kohlenhydrate von Aldehydcharakter übergeführt wird, die man durch verschiedene Farbenreactionen erkennen kann. Zum Nachweis von Baumwolle in Wollstoffen

1) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1900, 282—288.
2) Journ. prakt. Chem. 1900, S. 151.
3) Ann. Chim. anal. appliqu. 1899, 4, 337.

wird die fragliche Probe zunächst sorgfältig gewaschen und hierauf mit Schwefelsäure von 20° Bé. ½ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Zur Identificirung des gebildeten Aldehyds giebt man in ein Reagensglas 0,01 g Resorcin oder ein anderes Phenol, fügt zu diesem 1—2 cc der verdünnten schwefelsauren Lösung und nitritfreie Schwefelsäure, welche man vorsichtig an der Wand des Reagensglases entlang fliessen lässt. Enthält der Stoff Baumwolle, so färbt sich die Flüssigkeit bei Verwendung von Resorcin orange, bei Verwendung von α-Naphthol violett. Die Färbung kann durch mässiges Erwärmen begünstigt werden. Es gelingt so, selbst in gefärbten Stoffen noch sehr geringe Mengen Baumwolle nachzuweisen, und sogar quantitativ zu bestimmen, wenn man die Reaction mit der Färbung einer entsprechend behandelten Baumwolllösung von bekanntem Gehalte vergleicht.

Zur Unterscheidung des Indigos von anderen blauen Farbstoffen auf Gespinnstfasern. Von F. H. van Leent[1]). Zum Zwecke der Auffindung von Kunstwolle hat Verf. nach einem Mittel gesucht, welches gestattet, allen Indigo von der Faser zu entfernen, ohne andere Farbstoffe zu lösen. Er fand dieses Lösungsmittel im Phenol und schlägt folgendes Verfahren vor: Die Fäden des Gewebes werden auseinander gedreht, zu loser Wolle zerzupft, ein Bausch derselben in einem Reagensglase mit geschmolzenen Phenol übergossen und eine Stunde im siedenden Wasserbade unter zeitweisem Umschütteln beiseite gestellt. Der Indigo löst sich schnell von der Faser. Man giesst die blaue Lösung ab, extrahirt die Fasern, wenn nöthig, noch einmal mit Phenol und wäscht 2—3mal mit Alkohol aus. Nach dem Auspressen und Trocknen bleibt die Wolle rein weiss zurück, falls sie in reinem Indigo gefärbt war. Das Indigoroth und ein möglichenfalls aus dem Indigo entstandener anderer rother Farbstoff lösen sich ebenfalls in Phenol. Vermischt man die Phenollösung mit viel Alkohol, so fällt das Indigoblau zum grössten Theile aus, die Flüssigkeit bleibt roth gefärbt vom Indigoroth. Ausser Indigo löst Phenol bei Wasserbadtemperatur nur noch Indophenol, andere Farbstoffe, wie nachstehende Zusammenstellung zeigt, nicht.

Reiner Indigo	Alle Farbe wird ausgezogen, Faser weiss.
Indigo mit Sandelholz	Indigo entfernt, rothbraune Holzfarbe auf der Faser.
Indigo mit Alizarinblau auf Chrombeize	Indigo entfernt, Faser blau.
Indigo mit Alizarin aufgesetzt	Indigo entfernt, Faser roth.
Indigo-Indophenol in der gemischten Küpe gefärbt	Viel Farbe abgezogen, Faser noch etwas blau.
Indigosulfosäure	Wenig blau abgezogen, Faser blau.
Brillantsulfonazurin	Nichts abgezogen, Faser unverändert.
Indulin	Etwas abgezogen, Faser blau.
Alizarinindigoblau	Nichts abgezogen, Faser unverändert.
Alizarincyanin	Flüssigkeit röthlich, Faser blau geblieben.
Anthracenblau	Etwas röthlich abgezogen, Faser unverändert.
Blauholz auf Beize von Alaun, Chrom und Antimon	Nichts verändert.

1) Ztschr. f. analyt. Chem. 1900, S. 92.

Andere Farbstoffe, wie Palatinscharlach, Kochenille, Tartrazin, Anthracitschwarz werden nicht gelöst. Wendet man dieses Verfahren auf mit reinem Indigo gefärbte Baumwolle an, so bleibt auch diese weiss zurück, Indoïn wird aber auch gelöst. Eine quantitative Bestimmung des Indigofarbstoffes auf der Wollfaser ist Verf. nicht gelungen.

Ueber gesundheitsgefährliche Unterkleidung berichtete Rössler[1]) Folgendes: Bisher hat sich die Untersuchung der Kleidungsstücke nur auf ihre Rohmaterialien, Verhalten gegen Luft und Wasser, auf die chemischen Eigenschaften, auf die Gesundheitsschädlichkeit der Farben und Beizen bezogen, und das Reichsgesetz vom 5. Juli 1887 verbietet lediglich die Verwendung arsenhaltiger Beizen und Farben zu Bekleidungsstücken. Nach des Verf. früheren Untersuchungen haftet das Schwefligsäuregas ausserordentlich fest an festen Körpern und ist sehr schwer auszuwaschen. Die Capillarattraction, welche die Ursache dieser Erscheinung ist, ist so gross, dass selbst die Kohlensäure, die bei — 78° C. siedet, auf festen Körpern als flüssig angenommen werden muss. Diese Schicht flüssiger Gase, die die festen Körper umgiebt, ist aber infolge der schnellen Abnahme der Capillarattraction ausserordentlich dünn. Neuerdings hatte Verf. Gelegenheit, einen derartigen Fall in der Praxis zu beobachten, wo das Gewebe mit schwefliger Säure gebleicht, und nicht vollständig wieder davon befreit war. Bei einem Manne stellten sich infolge Tragens neuer Unterkleider fortwährendes Jucken der Haut und Ausschläge auf der Brust und Rücken ein. Der hinzugezogene Arzt konnte keine Erklärung finden und sandte die Unterkleider schliesslich dem Verf. Seine Vermuthung, dass nach dem Bleichen mit chemischen Substanzen, Chlor oder schweflige Säure, Salz- oder Schwefelsäure auf Fasern zurückgeblieben sei, konnte durch Kochen eines Stückes der Unterjacke mit Wasser und Nachweis von schwefliger und Schwefelsäure in der stark sauren Lösung leicht bestätigt werden. Diesem Umstande möchte in Zukunft etwas mehr Aufmerksamkeit gewidmet werden, und es kann verlangt werden, dass wenigstens die Stoffe zu den direct auf der Haut getragenen Kleidungsstücken frei von Säure seien.

Ueber den Arsengehalt in Wolle und wollenen Stoffen; von W. Abenius[2]). Verf. hat sowohl ungefärbte Wolle wie Stoffe für Herrenkleider und Unterkleider aus Jäger-Wolle untersucht. Die meisten der untersuchten Gegenstände erwiesen sich als arsenhaltig, und über 29 % der Kleiderstoffe mussten nach dem schwedischen Gesetze beanstandet werden. Dass auch die ungefärbte Wolle und die Unterkleider aus Jäger-Wolle, welche direct aus Stuttgart bezogen waren, sich als ziemlich stark arsenhaltig erwiesen, war befremdend und lässt sich nur dadurch erklären, dass die Schafe in arsenhaltigen Bädern gewaschen werden, wodurch die Wolle schon an lebenden Schafe arsenhaltig wird. Dieser Arsengehalt ist ungemein fest gebunden und lässt sich durch kein chemisches Mittel entfernen. Wahrscheinlich wird hierdurch die von den arsenhaltigen wollenen Stoffen herrührende Gefahr wesentlich verringert. Bemerkt sei noch, dass der in Deutschland gesetzmässig erlaubte Arsengehalt viel grösser ist als in Schweden.

Arsen in alten grünen Fensterrouleaux, die in einem öffentlichen Gebäude bis vor kurzem vorhanden waren, fand G. Ambühl[3]). Die Rouleaux

1) Arch. d. Pharm. 1899, 391.
2) Chem. Ztg. 1900, S. 374. 3) ebenda 1899, S. 670.

waren mit Schweinfurter Grün bedruckt. Der Arsengehalt betrug bei einem Rouleaux von etwa 160 c Länge und 113 c Breite nicht weniger als 70 g (?) As_2O_3.

Ueber verfälschte Federn sprach S. Neumann[1]) im ungarischen naturwissenschaftlichen Verein zu Budapest. Als Beschwerungsmittel etc. kommen vor: Stärke, Mehl, Kreide, Gips und Schwerspat, die in fein gemahlenem Zustande auf die Federn gestreut werden. Auf Mehl und Stärke prüft man die wässerigen Decocte mittelst Jodlösung. Zum Nachweis der mineralischen Beimengungen müssen wenigstens 10 g Federn verascht werden; dies gelingt in glatter Weise, wenn man die abgewogenen Federn mit Alkohol gut durchfeuchtet, wobei sie auf ein ganz kleines Volumen zusammenschrumpfen und sich bequem in eine Platinschale überführen lassen, darauf wird der Alkohol entzündet und schliesslich von unten und oben kräftig geglüht. Hierbei geht die Veraschung rasch und vollkommen geruchlos von statten. Reine Federn geben 3,5—4,2 % Asche, anhaftender Schmutz bringt diesen Gehalt auf 5—7 %, beschwerte Federn ergaben 10—15 % Asche.

Reagentien zur Bestimmung des Holzschliffes im Papier. Der Nachweis wie die Menge des Holzschliffes im Papier ist insofern von besonderer Wichtigkeit, als sich der Preis des Papieres nach dem Holzschliffgehalte richtet. Die bisher zum Holzschliffnachweise gebräuchlichen Reagentien haben mehr oder weniger gewisse Mängel an sich, indem sie nicht haltbar sind (z. B. Anilinsalzlösungen) oder, wie Phloroglucinsalzsäure, das Papier bez. die Holzfaser zerstören. Brauchbar können nur solche Reagentien sein, die ohne Säurezusatz sich mit dem activen, färbenden Princip des Holzes, welches bis jetzt noch nicht hat isolirt werden können, verbinden. Vor einer Reihe von Jahren brachte Casimir Wurster in London bereits bezügliche Reagenspapiere in den Handel, die mit Dimethyl-Paraphenylendiamin getränkt waren — der Kürze wegen Di-Papier genannt. Die verwendete Di-Base erzeugt mit der activen Holzsubstanz unter Wasserbefeuchtung einen karmoisinrothen Fleck. Nebenbei versuchte erfolgreich Wurster, auch die gebräuchlichen Anilinsalze in eine haltbare Form zu bringen. Die letzteren sind jetzt im Verkehr als „Gelbes Reagens auf Holzschliff in Lösung" und als „Gelbes Reagens in Papierform", die Di-Base als „Rothes Reagens in Papierform" eingeführt. Die Herstellung und den Verkauf der Reagentien und Scalen — für quantitative colorimetrische Holzschliffbestimmungen — hat die Chemische Fabrik von Dr. Theodor Schuchardt in Görlitz übernommen. Das gelbe Reagens dient zur Controle der Reaction mit der Di-Base. Was nun die Ausführung der Analyse anbelangt, so ist diese äusserst einfach: „Für die Reagentien in Lösung bringt man das Reagens mit dem Glasstöpsel, besser mit einem kurzen, breiten Pinsel in einem 2 c breiten und 5 c langen Streifen auf das zu untersuchende

1) Chem. Ztg. 1900, 228.

Papier. Sobald die Leimung überwunden ist, was nach 2 bis 4 Minuten der Fall ist, entsteht ein orangerother Fleck. Nun befeuchtet man diesen Fleck mit viel Wasser, wobei der Fleck carmoisinroth wird. Man entfernt nun das überschüssige Wasser mit einem Tuche oder Löschpapier und vergleicht den abgetrockneten, aber durch und durch feuchten Flecken mit der Scala. Die Procentzahlen stehen auf der Gebrauchsanweisung. Da die Reagenspapiere in der Tasche getragen werden können, so empfiehlt es sich, zuweilen die Reagenspapiere an Stelle der Lösungen zu benutzen. Man benetzt dann das Reagenspapier mit 1 bis 2 Tropfen Wasser, faltet das Reagenspapier einmal nach oben zusammen, legt es auf das zu untersuchende Papier über und nun drückt man zuerst vorsichtig mit den Fingerspitzen, bis die Feuchtigkeit auf der unteren Seite gleichmässig erscheint. Hierauf benetzt man den Fleck nach Entfernung des Reagenspapieres mit viel Wasser, entfernt das Wasser durch ein Tuch oder Filtrirpapier und vergleicht den Fleck mit der Scala. Je weniger gefärbt das zu untersuchende Papier ist, desto besser werden die Farbtönungen des Papiers mit denen der Scala übereinstimmen. Ist das Papier stark gefärbt, besonders stark gebläut, so entstehen Mischtöne und das Ablesen wird erschwert". Von den neuen Reagentien hat Wurster Lösungen und Reagenspapiere schon drei bis vier Jahre im Gebrauche; die Haltbarkeit der Reagentien ist zufriedenstellend, was bei dem früheren Di-Papier oft nicht der Fall war.

Darstellung von Celluloid. Der Ersatz des Kamphers bei der Herstellung von Celluloid aus Nitrocellulose oder Pyroxylin durch Naphthalin hat, obwohl man auf diesem Wege zu einem dem Celluloid ähnlichen Product gelangt, den Nachtheil, dass in den meisten Fällen der intensive Geruch des Naphthalins, der noch unerträglicher als der des Kamphers ist, eine allgemeinere Verwendung des Naphthalincelluloids verhindert. Dieser Uebelstand wird nun dadurch gehoben, dass an Stelle von Naphthalin Nitronaphthalin als Kampherersatz verwendet wird. Das Pyroxylin wird mit Nitronaphthalin oder einem passenden Gemisch von Nitronaphthalin und Kampher versetzt, zerrieben und durch Einweichen in Alkohol, eventuell unter Zusatz eines Lösungsmittels für Nitronaphthalin und Nitrocellulose, wie Benzin, Amylacetat etc., in eine dem Collodium ähnliche Masse übergeführt. Man verwendet zweckmässig folgende Mengenverhältnisse: 1 kg Nitrocellulose, 414 g Kampher, 210 g Nitronaphthalin, 350 g Alkohol und 172 g Benzin. Diese Masse zeigt, ohne dass sie besonders gefärbt zu werden braucht, infolge der Gegenwart von Nitronaphthalin eine gelbe Farbe und ist vollkommen geruchlos. Sie kann im übrigen durch Zusatz von Farbstoffen beliebig gefärbt werden. (Franz. Pat. 300676. Neumann, Marx und Destaux.)[1]).

Allgemeiner Gang zur Untersuchung der Kautschukwaaren; von Octave Cheneau[2]).

Einfacher Unterschied von Anilin- und Gallustinten. Bringt man einen Tropfen Anilintinte auf ein ungefärbtes Löschblatt, so entsteht nach H. Borntr äger[3]) ein dunkles Centrum in einem farblosen Ringe; bei Gallustinten bildet der Tropfen einen homogenen Fleck.

1) Chem. Ztg. 1900, S. 1121.
2) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1900, 312.
3) Chem. Ztg. 1900, S. 82.

Als Fälschungen in Knochensuperphosphaten kommen hauptsächlich in Betracht: mineralische Phosphate, calcinirte Knochen, präcipitirtes Mineralphosphat, Abfälle aus den Gelatinefabriken, wie Leimgut, stickstoffhaltige Stoffe, wie getrocknetes Blut, zerriebenes Fleisch, gedörrtes Leder und Horn, die Ammoniaksalze und Rückstände von der Gasreinigung. Nach H. Lasne[1]) kann man durch mikroskopische Prüfung sicher nachweisen: mineralischen Gyps, Mineralphosphat, Rückstände aus Gelatinefabriken.

Ueber die *Löslichkeit des in der Glasur von Steingutwaaren enthaltenen Bleies* berichtete F. Garelli[2]). Aus zahlreichen Untersuchungen, die mit käuflichen irdenen, zum Kochen der Speisen angewendeten Gefässen ausgeführt wurden, ergab sich, dass die Mehrzahl nach $^1/_2$ stündigem Kochen mit 4%iger Essigsäure an das Lösungsmittel Blei abgab. Auf 1 qm Fläche schwankte die Menge des gelösten Bleies von 1—106 mg.

Die Frage, ob *Kinderspiel- (Puppen-) Service zu den Ess-, Trink- und Kochgeschirren zu rechnen* und als gesundheitsschädlich anzusehen sind, verneint A. Gärtner[3]), denn a) sind Bleivergiftungen, die durch Genuss von Speisen aus Ess-, Trink- und Kochgeschirren, die aus Zinnbleilegierungen hergestellt sind, ganz ungemein selten; die technischen Erläuterungen zum Zinnbleigesetz konnten nur 6 solcher Fälle anführen und aus dem letzten Decennium sind dem Verf. nur 5 solcher Fälle bekannt geworden; b) durch gewisse Speisen und Getränke, insonderlich durch saure, kann etwas Blei aus den Spielservicen gelöst werden; c) die in Lösung gehende Bleimenge ist aber in Anbetracht der sehr geringen Grösse der Gefässe, der kurzen Zeit des Verweilens, der chemischen Indifferenz der hineingebrachten Speisen und Getränke, der niedrigen Temperaturen eine zu geringe, um selbst bei häufigem Gebrauch eine chronische Vergiftung erzeugen zu können; d) die Spielservice werden so wenig oder so kurze Zeit bezw. in so grossen Zwischenräumen zu „nassen Spielen“ verwendet, dass dadurch allein schon eine chronische Vergiftung unmöglich gemacht ist. Wie Verf. an Versuchen nachweisen konnte, sind selbst Service mit 30—40% Blei vollständig unschädlich. Es liegt demnach kein Grund vor, derartige Spielwaaren auf Grund des Nahrungsmittelgesetzes zu verfolgen.

Ueber die Gesundheitsschädlichkeit bleihaltiger Gebrauchsgegenstände, insbesondere der Trillerpfeifen hat neuerdings Ad. Beythien[4]) Versuche angestellt. Es kann auf Grund dieser Versuche als erwiesen angesehen werden, dass zwar durch das Halten der Bleipfeifen im Munde selbst bei Anwesenheit stark saurer Speisen und Getränke kein Blei gelöst wird, dass aber durch das Herumkauen mit den Zähnen auf dem Bleigegenstande Metalltheilchen in fein vertheiltem Zustande losgetrennt werden, deren Menge in 2 Stunden etwa 2—3 mg beträgt, und dass endlich bei Behandlung von fein vertheiltem Blei bei Bluttemperatur mit saurem Magensaft, dessen Säuregehalt den in der Natur beobachteten Verhältnissen einigermaassen entspricht, nach 12 stündiger sowohl als auch schon nach 4 stündiger Einwirkung Blei in lösliche Form übergeht. Ob sich die Lösungsverhältnisse im menschlichen Magen in analoger Weise gestalten werden, entzieht sich der Beurtheilung des Chemikers.

Conservenbüchsen mit eingedrungenem Loth. Das Sächs. Ministerium des Innern macht bekannt, dass die an der Aussenseite gelötheten Conservenbüchsen auch dann als den gesetzlichen Bestimmungen entsprechend anzusehen sind, wenn kleine Theile der mehr als 10% Blei enthaltenen Löthmasse in das Innere der Büchse eingedrungen sind. Der Hamburgische Senat hat sich derselben Auffassung angeschlossen.

---

1) Chem. Ztg. 1899, Rep. 349.
2) Giorn. Farm. Trieste 1899, S. 331; durch Chem. Rep. 1899, S. 382.
3) Vierteljahrschr. f. gerichtl. Med. 1899, S. 340.
4) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1900, S. 221.

Vereinfachte Methode zur Bestimmung der Mauerfeuchtigkeit. Die Methode, welche darauf begründet ist, das Wasser aus dem Mörtel mit sehr conc. Alkohol auszuziehen und dann aräometrisch festzustellen, hat einige Nachtheile, vor Allem auch vertheuert der Gebrauch der äusserst empfindlichen, feinen Aräometer in Folge vielfachen Bruches derselben die Anwendung der Methode bedeutend. Rossi[1]) schlägt nun statt der Aräometer die Benutzung zweiter leicht herzustellender Glasschwimmer vor, indem er sich damit begnügt, die im Mörtel enthaltene Wassermenge zu bestimmen, welche über eine gewisse Grenze hinausgeht. Die Schwimmer entsprechen dem Gewicht eines Alkohol von 98,8 resp. 98,1 bei 15° C. Zu 100 cc eines Alkohol vom ersteren specifischen Gewicht wären 0,74 cc destillirtes Wasser zuzusetzen, um das specifische Gewicht des zweiten Schwimmers zu erhalten, und wäre dies als die zulässige, festgesetzte Grenze zu betrachten. Man benutzt zweckmässig zur Ausführung der Bestimmung einen mit Glashahn versehenem Glascylinder mit eingeriebenem Glasstöpsel. Ueber dem Glashahn befindet sich eine Schicht Glaswolle. 40,5 cc conc. Alkohol werden mit einer Pipette einpipettirt, 20 g genau gewogener Mörtel hinzugefügt und 4 bis 5 Minuten lang gut durchgeschüttelt. Man befestigt nun den Cylinder an einem Stativ, ersetzt den Glasstöpsel durch einen mit einem Chlorcalciumrohr verschlossenen Gummistöpsel, das obere Ende des Rohres ist mit einer Doppelkugel von Kautschuk verbunden, wodurch ein Druck auf die Flüssigkeit ausgeübt wird. Ein zweiter Cylinder, in welchem sich der zweite Schwimmer befindet und welcher durch einen mit zwei Oeffnungen versehenen Gummistopfen verschlossen ist, ist durch die eine Oeffnung direct mit dem Glashahn des ersten Cylinders verbunden, während die zweite Oeffnung durch ein zu einer feinen Spitze ausgezogenes, nach unten gebogenes Glasröhrchen verschlossen ist, um eine Verbindung zwischen innerer und äusserer Luft zu erhalten. Durch Oeffnen des Glashahnes erfolgt nun eine langsame, aber vollkommene Alkoholfiltration; ist eine genügende Menge Alkohol zur Schwimmprobe filtrirt, so wird der Gummistopfen aus dem zweiten Cylinder entfernt und derselbe mit einem Glasstöpsel verschlossen. Man stellt nun den Cylinder in ein Wasserbad, bis der Alkohol die Temperatur von 15° C. angenommen hat, und beobachtet, ob der Schwimmer schwimmt oder untersinkt, woraus klar hervorgeht, ob der Wassergehalt des Mörtels über die bestimmte Grenze hinausgeht oder nicht.

Zur Bestimmung der Wandfeuchtigkeit. Nach der Methode von Markl wird die Feuchtigkeit in der Weise bestimmt, dass man das Wasser dem Stuck mit absolutem Alkohol entzieht und das spec. Gew. desselben vor und nach der Operation genau bestimmt. Bei Controlbestimmungen durch Trocknen in kohlensäurefreier Luft fand Lewaschoff[2]), dass die Resultate bei der Alkoholmethode etwas zu hoch ausfallen (0,1 bis 0,5 %), da die Chloride und Nitrate der Erdalkalien in Alkohol nicht ganz unlöslich sind.

---

1) Archiv f. Hyg. 1900, Bd. 37, 271—276.
2) Chem. Ztg. 1899, Rep. 264.

Toxikologische Chemie.

Ueber das chemische Verhalten der Arzneimittel und Gifte im Organismus des Menschen und der Thiere; von R. Kobert[1]).

Nachweis von Blausäure und Cyaniden bei Anwesenheit von Ferrocyanverbindungen in der toxikologisch-chemischen Analyse. Nach G. Gigli soll die Jacquemin'sche Methode zum Nachweis von Blausäure und giftigen Cyaniden bei Gegenwart von Ferrocyankalium nicht anwendbar sein, da letzteres dabei unter Abgabe von Blausäure eine Zersetzung erleide. Die Jacquemin'sche Methode besteht darin, dass die zu untersuchenden Massen in breiigem oder zerkleinertem Zustande in einer Retorte, deren schräg aufwärts gerichteter Hals unter stumpfem Winkel mit einem Liebig schen Kühler verbunden ist, mit einer concentrirten Lösung von Natriumcarbonat vermischt und vorsichtig, event. auch unter Einleiten von Kohlensäure, destillirt werden. Das Destillat wird in bekannter Weise auf Blausäure untersucht. H. Beckurts[2]) hat nun gefunden, dass die Abspaltung der Blausäure aus Ferrocyankalium, d. h. die Zersetzung des Salzes durch Kohlensäure sehr von der Concentration der Lösung abhängt. Während aus 1 %iger Lösung von Ferrocyankalium keine nachweisbaren Mengen Blausäure frei wurden, waren bei 2 %iger Lösung Spuren, bei 5 %igen Lösungen deutliche Mengen Blausäure nachweisbar. Ausserdem hängt die Zersetzlichkeit des Ferrocyankaliums aber auch von der Höhe der angewendeten Temperatur ab, wie dies Hilger und Tamba früher bereits beobachtet haben. Es lässt sich somit die Methode von Jaquemin zum Nachweis von Blausäure bezw. giftigen Cyaniden neben Ferrocyaniden sehr wohl benutzen, nur darf die Temperatur 60° bei der Destillation nicht übersteigen. Bei dieser Temperatur wird Cyankalium durch CO_2 zersetzt, Ferrocyankalium dagegen nicht.

Zum *toxikologischen Nachweis von Acetylen* benutzt Vitali[3]) die grosse Löslichkeit desselben in Aceton. Das Untersuchungsobject, vor Allem Blut, wird mit etwa 5 bis 6 % Aceton versetzt und auf 50 bis 60° erwärmt. Das mit Aceton übergehende Ace-

1) Apoth. Ztg. 1900, 82. 2) ebenda 109.
3) Boll. chim.-farm. 1899; Augustheft, d. Pharm. Centralh. 1900.

tylen wird in einer eisgekühlten Vorlage aufgefangen, welche einige cc Aceton enthält. Muss man die Lunge selbst in den Bereich der Untersuchung ziehen, so wird sie durch die Luftröhre und mittelst eines Knierohres mit einer Flasche verbunden, in welcher etwas Aceton sich befindet, in das das Knierohr taucht. Durch ein anderes Rohr wird mittelst eines Aspirators die in der Lunge befindliche Luft durch das Aceton gesogen, welches etwa vorhandenes Acetylen aufnimmt. In der Acetonlösung weisen folgende Reagentien das Acetylen nach: Silbernitrat giebt einen weissen, ammoniakalisches einen weissgelblichen, Mercuronitrat einen weissen, bald grau werdenden, eine saure Sublimatlösung einen weissen, ammoniakalische Kupfersalzlösung einen rothbraunen, Palladiumchlorür einen rothen Niederschlag oder färbt roth. Es ist dabei übrigens zu bemerken, dass mit kalten Flüssigkeiten operirt werden muss, da in der Wärme reines Aceton sich ebenso verhält. Permanganat in saurer Lösung wird entfärbt; grün gefärbt, unter Bildung von Manganat, wird alkalische Lösung. Nessler's Reagens giebt eine gelbliche Färbung.

Toxikologischer Nachweis des Acroleïns. Eine Lösung von Nitroprussidnatrium giebt mit Piperidin oder Dimethylamin und Acroleïn nach L. Levin[1]) eine blaue, in grosser Verdünnung grünliche Färbung, die durch Ammoniak violett, durch Mineralsäuren rothbraun gefärbt wird. Die Reaction tritt bei einer Verdünnung 1:3000 ein.

Zur quantitativen Ermittelung des Chloralhydrats und des Chloroforms in der gerichtlich-chemischen Analyse. Es ist nicht immer möglich, durch Bestimmung der Chloride den Gehalt an Chloralhydrat bezw. das Chloroform festzustellen, da das Untersuchungsobject häufig freie Salzsäure oder Chloride enthält. Deshalb ist es von Wichtigkeit, ein anderes Zersetzungsproduct des Chloralhydrats zur Ermittelung zu wählen, und es eignet sich hierzu nach den Untersuchungen von C. Kippenberger[2]) vortheilhaft das Kohlenoxyd. Verfasser stellte eine Reihe von Versuchen an über die Schnelligkeit der gegenseitigen Einwirkung bezw. über die Absorption von Kohlenoxyd und 1. alkalischer Kupfersalzlösung, a) ammoniakalischer Kupferchloridlösung, b) Fehling'scher Lösung, 2. Palladiumchlorür in wässeriger und in wässerig-alkoholischer Lösung in verschiedener Concentration, 3. alkalischer Permanganatlösung, 4. wässeriger Hämoglobinlösung für sich und unter Zusatz von Alkalihydroxyd, 5. wässeriger Lösung von frischem Blut. Die Versuche ergaben zuerst, dass ammoniakalische Kupferchlorürlösung die einzige Lösung ist, welche die Absorption des Kohlenoxyds mit Sicherheit quantitativ bewirkt. Der Anwendung stehen hier nur deshalb Schwierigkeiten entgegen, weil die quantitative Bestimmung des von ihr absorbirten Kohlenoxyds nicht durch chemische Umsetzungen bewirkt werden kann. Weitere Versuche mit Palladiumchlorür ergaben, dass bei Anwendung stark erwärmter Lösungen,

1) Ztschr. f. angew. Chem. 1900, 18. 2) Arch. d. Pharm. 1900, 81.

entgegengesetzt der Palladiumchlorürlösung derselben Verdünnung, aber von gewöhnlicher Temperatur, dasselbe ein äusserst empfindliches Reagens für Kohlenoxyd ist. Um nun das in der Palladiumchlorürlösung durch Kohlenoxyd abgeschiedene Palladium quantitativ zu ermitteln, wird dasselbe im Allihn'schen Rohr über einem Asbestpfropfen gesammelt, mit Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen und nach dem Trocknen im Wasserstoffstrome kurze Zeit erhitzt, alsdann im Luftstrom erkalten gelassen und hierauf gewogen. Haftet das Palladium an der Glaswandung fest an, so löse man dasselbe in Säure unter Zusatz von etwas Permanganat und reducire nach der Verdünnung mit Wasser mittelst Ameisensäure. Zur Ausführung der Bestimmung hat der Verfasser einen Apparat zusammengestellt. Ein in dem Wasserbade befindlicher Kolben dient zur Aufnahme des auf Chloralhydrat zu untersuchenden, mit Wasser zur Breiform gebrachten Materials. Dieser Kolben ist einerseits mit einer mit Kalilauge beschickten Woulf'schen Flasche verbunden, welche die Zuführung von Luft ermöglicht und steht andererseits mit dem Kühler in Verbindung. Beim Erhitzen destillirt Chloroform und fliesst in die mit dem Kühler in Verbindung stehende Woulf'sche Flasche. Dieselbe ist mit Steigerohr und Hahn versehen. Die Gase passiren nun eine Waschflasche, die zur Hälfte mit mässig concentrirter Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure gefüllt ist. Ammoniak und andere flüchtige basische Stoffe werden darin absorbirt. Hierauf tritt das Gas in die mit Palladiumchlorürlösung gefüllte Kugelröhre, die mit einem Glasmantel, der Zu- und Abfluss heissen Wassers gestattet, umgeben ist. Ist bereits alkalisches Stadium der Gährung der organischen Leichentheile eingetreten, so muss zunächst Säure in schwachem Ueberschusse zugesetzt werden, um stark alkalisch wirkende Stoffe abzustumpfen; dann erst wird das Object mit reichlich Magnesiumoxyd vermischt. Es entsprechen: 100 Pd = 26,42 Kohlenoxyd = 156,02 Choralhydrat = 112,60 Chloroform.

Zum toxikologischen Nachweis des Chloroforms. Im Verfolg von neueren Untersuchungen über den Uebergang eingeathmeten Chloroforms in den Harn kommt Vitali[1]) zu dem Schluss, dass weder eingeathmetes Chloroform als solches in den Harn übergeht, noch auch organische Chlorverbindungen in demselben zu finden sind, die ihre Entstehung der Umwandlung des Chloroforms im thierischen Stoffwechselprocess verdanken; er glaubt vielmehr, dass dasselbe zum Theil wie andere leicht flüchtige oder gasförmige Körper durch die Lunge, oder die Haut, ausgeschieden wird, während ein anderer Theil in Kohlenoxyd, Alkalichlorid und Wasser zersetzt wird.

Neues Ausschüttelungsverfahren für Giftstoffe. Ein neues Ausschüttelungsverfahren für Alkaloïde und bekannte Giftstoffe, welche nicht Alkaloïde sind, in gerichtlich-chemischen und pharmaceutischen Fällen gab C. Kippenberger[2]) an, und zwar beruht das-

1) Giornale di Farm. 1899, No. 5. 2) Ztschr. f. anal. Chemie 1900, 290.

selbe auf Anwendung verschiedener Lösungsmittel in schwefelsaurer wie alkalischer Lösung. Es lehnt sich dieses Ausschüttelungsverfahren an das vom Verf. bereits früher veröffentlichte Verfahren eng an, dasselbe hat aber auf Grund umfangreicher Analysenresultate des Verfassers practische Erweiterung gefunden. Die auf Alkaloïde und andere Giftstoffe zu prüfende wässerige Flüssigkeit darf nur wenig Salze, muss aber mindestens 1 % freie Schwefelsäure (nicht Salzsäure!) enthalten, da sonst die Alkaloïde sich nicht genau im Analysengange trennen lassen. Ein eventueller grösserer Salzgehalt lässt sich zweckmässig durch Eindampfen der wässerigen Lösung und Digestion des Verdampfungsrückstandes mit angesäuertem Alkohol trennen. Die alkoholische Lösung wird durch Abdampfen des Alkohols im Wasserbad und Zusatz von Wasser zum Verdampfungsrückstand in eine saure wässerige Lösung übergeführt. Man erwärmt nun die wässerige Lösung vorsichtig bis auf 30° C., lässt erkalten und schüttelt zweimal mit Petroläther aus. Zur Entfernung der letzten Antheile desselben, welche bei dem späteren Ausschüttelungsverfahren störend wirken, erwärmt man die saure Flüssigkeit auf dem Wasserbade. Der Petroläther enthält nun das in der wässerigen Flüssigkeit enthalten gewesene Fett, sowie Spuren von Veratroïdin und Jervin, ferner Xanthinbasen in geringen Mengen. — Die saure Flüssigkeit wird mit Chloroform ausgeschüttelt. Von letzterem werden aufgenommen: Colchicin, Digitalin, Pikrotoxin, Cantharidin, Papaverin, Aconitin, Narkotin, Jervin, Geissospermin, Coffeïn, ausserdem geringe Mengen von Delphinin, Brucin, Emetin und Thebain, sowie Spuren von Narceïn, Strychnin, Veratrin und Cocain. — Die saure Flüssigkeit wird im Scheidetrichter durch Zusatz von verdünnter Alkalihydroxydlösung schwach aber deutlich alkalisch gemacht und alsdann wieder mit Chloroform ausgeschüttelt. Es gehen in dieses über: Sparteïn, Coniin, Nikotin, Atropin, Codeïn, Pelletierin (Punicin) Emetin, Brucin, Strychnin, Veratrin, Dephinin, Pilokarpin, Apomorphin, Hyoscyamin, Daturin, Scopolamin und in der alkalischen Flüssigkeit noch vorhanden gewesene Mengen vonNarkotin, Papaverin, Aconitin und Coffeïn. — Die alkalische Flüssigkeit wird jetzt mit conc. Alkalibicarbonatlösung vermischt, wodurch freies Alkalihydroxyd in Carbonat bezw. Sesquicarbonat verwandelt wird. Man setzt nun zu 100 cc Flüssigkeit (ist dieselbe grösser, so dampft man sie auf dieses Volum ein) 35 g Kochsalz hinzu und schüttelt dann mit Chloroform, welches 10 Volumprocente Alkohol enthält, aus. Da alkoholhaltiges Chloroform jedoch Spuren von Kochsalz zu lösen vermag, so ist letzteres bei einer quantitativen Isolirung der Alkaloïde durch absoluten Alkohol zu entfernen. Der Zusatz von Kochsalz hat den Vortheil, das er die Aufnahme der Alkaloïde durch Chloroform begünstigt, sowie dass eine Dissociation derselben wesentlich zurückgedrängt wird. Die eine Dissociation auslösende Wirkung des Wassers wird bekanntlich dann gemindert, wenn der wässerigen Lösung ein leicht lösliches und hydrolytisch nur schwach gespaltenes Salz, wie in

diesem Falle Kochsalz in grosser Quantität zugesetzt wird. Von dem alkoholischen Chloroform werden gelöst Morphin, Narceïn und Strophantin. Morphin und Narceïn lassen sich von dem Glycosid Strophantin durch Jodkaliumlösung trennen, da die Alkaloïde in Wasser unlösliche Perjodidverbindungen bilden, während Strophantin gelöst bleibt. Die quantitative vollständige Isolirung erfolgt durch Eindampfen der Flüssigkeit zur Staubtrockne und Extraction des gepulverten Rückstandes mittelst absoluten Alkohols. Die Feststellung und Identificirung der gruppenweis ausgeschüttelten Alkaloïde erfolgt mit den bekannten Alkaloidreagentien, sowie nach den bekannten diesbezüglichen Methoden.

Zur Isolirung und Reinigung der Alkaloïde in der toxikologischen Analyse empfiehlt C. Kippenberger[1]) folgendes Verfahren: Das Untersuchungsmaterial ist zuvor mit angesäuertem Alkohol zu extrahiren, der Alkohol zu verdunsten, worauf der mit wenig Wasser und Aceton pastenartig aufgeweichte Verdunstungsrückstand mit Gerbsäure vermischt und nun mit einer genügenden Menge Aceton, dem zur Vorsicht einige Tropfen Salzsäure zugemischt sind, in gelinder Wärme behandelt wird. Die Quantität des anzuwendenden Acetons richtet sich nach der Quantität des Extractionsmaterials. Das Filtrat hiervon wird mit 10—20 cc Glycerin (je nach Quantität des Untersuchungsmaterials natürlich eventuell mehr), Wasser und etwas Salzsäure (1 bis 2 cc) vermischt, auf dem Wasserbade eingeengt, bis alles Aceton verdampft ist, und dann mit Wasser verdünnt. Es hat alsdann zumeist eine Filtration zur Trennung von einigem trüben Gerinnsel zu erfolgen. Die filtrirte Flüssigkeit muss für Chloroform ausschüttlungsfähig sein. Die vom Verfasser ehedem angegebene Methode der directen Extraction mit Gerbsäure enthaltendem Glycerin möchte derselbe neben der neuen Methode bestehen lassen; sie ist namentlich für solche Fälle geeignet, in denen es sich um mit Wasserdämpfen flüchtige Alkaloïde handelt und in denen also jede stärkere Erhitzung vermieden werden muss.

Zur Erkennung des Koniins in Vergiftungsfällen; von D. Vitali und C. Stroppa[2]). Eine vom Verf. ausgeführte gerichtliche Untersuchung gab Veranlassung zu folgenden Bemerkungen: 1. Obgleich im allgemeinen bei der Destillation der Salzlösungen der flüchtigen Alkaloïde leicht Dissoziation stattfindet, was einen Verlust des gesuchten Alkaloïds verursachen kann, wurde in einer Vorprobe, beim Destilliren einer 1 % Acetat.- bezw. Tartratlösung des Koniins, keine Spur desselben im Destillate erkennbar. 2. Bei dem Schütteln mit Aether geht bei der Anwendung der Stas-Ottoschen Methode eine nicht unbedeutende Menge des Koniins auch aus saurer Flüssigkeit, d. h. vor dem Alkalisiren, in das Lösungsmittel über. 3. Fremde färbende Substanzen, sowie möglicherweise anwesende Ptomaïne können von dem vermutheten

1) Ztschr. f. anal. Chem. 1900, Heft 10.
2) Boll. chim. farmac. 1900, 39, 221.

Alkaloïd abgesondert werden, indem aus den ätherischen Ausschüttelungen (der sauren, wie der alkalischen Flüssigkeit) das Koniin zuerst durch Schütteln in mit Essigsäure angesäuertes Wasser und dann nach neuem Alkalischmachen mit Baryumhydroxyd in Petroleumäther (Siedepunkt 40—60°) übergeht. 4. Bei der Verdampfung der wässerigen Koniinsalzlösung (essigsauren oder salzsauren) wird trotz aller Vorsichtsmaassregeln das Alkaloïd wegen der Wirkung der Wärme und der Säure unvermeidlich braun. Diese Veränderung wird am besten vermieden, wenn die saure, wässerige Lösung des Alkaloïds mit essigsaurem Blei versetzt und durch die Lösung ein Strom Schwefelwasserstoff hindurchgeleitet wird; mit Schwefelblei werden auch die färbenden Substanzen niedergeschlagen, während Koniin in Lösung bleibt. 5. Der für Koniin charakteristische Mäuseharngeruch ist auch ein höchst empfindliches Merkmal zur Erkennung des isolirten Alkaloïds, da es noch bei einer Verdünnung von $^1/_{100000}$ unter Erwärmen zu erkennen ist. 6. Ausserdem schlagen die Verff. folgende von ihnen gefundene Farbreaction vor: Man löst 1 g Kaliumpermanganat in 200 g conc. Schwefelsäure. Wenn man nun einige Tropfen der so erhaltenen grünen Lösung (welche ihre Farbe der Bildung des Permangansäureanhydrids verdankt) auf wenig Koniin fallen lässt und mit einem Glasstabe mischt, so geht die grüne Farbe in Violett über. Die Umwandlung der Farbe darf nicht einer Hydratation des Anhydrids zugeschrieben werden, weil das Violett durch Zusatz einer grösseren Menge concentrirter Schwefelsäure unverändert bleibt. 7. Ausser dem bekannten Verhalten des Koniins gegen die allgemeinen Alkaloïdreagentien und der starken alkalischen Reaction heben die Verff. den durch Nesslersches Reagens erzeugten weissen Niederschlag hervor, sowie eine Trübung, welche durch Trichloressigsäure in nicht zu verdünnten Lösungen erhalten wird. Diese Trübung verschwindet beim Zufügen eines Ueberschusses der Trichloressigsäure; wird die Lösung durch gelindes Erwärmen verdampft, so bleibt ein Rückstand, welcher unter dem Mikroskop schöne Nadelbüschelchen zeigt. 8. Auch die physiologische Wirkung des Koniins ist beachtenswerth: ein Meerschweinchen und ein Frosch, denen je ein Theil der Lösung des isolirten Alkaloïds injicirt wurde, starben in $^1/_2$ Std. unter Paralyse, welche sich zuerst an den Hinterbeinen zeigte. Ein Tropfen einer sehr verdünnten Lösung des isolirten Alkaloïds wirkte rasch tötend auf die lebhaften gewimperten Infusorien, die sich in Wasser bilden, in welchem man einige Tage lang Haferkerne einweichte, was die Bemerkungen von Rossbach bestätigt.

Forensische Ermittlung der Digitalisgifte. Bei der Verschiedenheit der Ansichten über die wirksamen Bestandtheile der Digitalisblätter ist es erklärlich, dass die forensische Analyse immer nur innerhalb gewisser Grenzen eine ganz sichere Unterlage für einen Vergiftungsfall abgeben kann. Dieselbe wird in der Regel nur auf die Ermittlung des Digitoxins gerichtet sein müssen, da von den drei bisher besser bekannten wirksamen Bestandtheilen

der Digitalis, dem Digitoxin, Digitonin und Digitalin, das Digitoxin in grösserer Menge anwesend und am leichtesten erkennbar ist, wie sich aus folgenden Versuchen ergiebt: Aus 200 g fein geschnittenem Pferdefleisch, 100 g Harn und 3 g fein gepulverter Digitalis wurde eine innige Mischung hergestellt; nach 24stündiger Maceration wurde die Mischung auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand 2 Mal mit warmem 70 %igen Alkohol erschöpft, aus der filtrirten alkoholischen Flüssigkeit der Alkohol abdestillirt, der wässerige Rückstand bis zur Hälfte seines Volumens eingedampft und nach dem Erkalten mit Bleizuckerlösung, bis sich keine Trübung mehr zeigte, versetzt. Aus dem Filtrate wurde das überschüssige Bleisalz mit Natriumsulfatlösung niedergeschlagen, das saure Filtrat mit Ammoniak deutlich alkalisch gemacht und mit Chloroform ausgeschüttelt. Das abgegossene Chloroform hinterliess nach der Verdampfung einen wenig gefärbten Rückstand. Zur Reinigung wurde dieser noch in Chloroform gelöst und aus der Lösung das Digitoxin durch eine Mischung von 1 Th. Aethyläther und 7 Th. Petroleumäther niedergeschlagen; der flockige weisse Niederschlag wurde noch ein Mal in Alkohol gelöst und nach der Verdampfung des Alkohols durch Aether extrahirt. Mit dem aus der Verdampfung des Aethers endlich erhaltenen, sehr kleinen und kaum sichtbaren Rückstande wurde die zur Erkennung des Digitoxins von Keller vorgeschlagene Reaction ausgeführt, indem zuerst eine Mischung aus 1 Th. flüssigem Eisenchlorid und 500 Th. Eisessig dargestellt wurde, in beinahe 2 cc derselben das vermuthete Digitoxin gelöst und die Lösung auf concentrirte Schwefelsäure überschichtet wurde, wodurch sich an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten eine rothbraune Färbung zeigte, welche später in Blau überging. In der nach dem Schütteln mit Chloroform zurückgebliebenen wässrigen Lösung sollten sich Digitonin und Digitalin vorfinden; aber die Versuche, dieselben abzusondern und zu erkennen, waren erfolglos. Diese Bestandtheile wären auch wahrscheinlich nur auffindbar bei grösseren Dosen Digitalis. Jedenfalls ist durch diese Versuche festgestellt, dass bei Vergiftungsfällen mit Digitalis oder käuflichem Digitalin die Untersuchungen besonders auf Digitoxin zu richten sind[1]).

Zur Ermittelung des Sulfonals und anderer ähnlicher Verbindungen in Vergiftungsfällen; von D. Vitali[2]). Zum Nachweis von Sulfonal in Vergiftungsfällen schlägt Verf. folgendes Verfahren vor. Die zur Verfügung stehenden thierischen Substanzen werden dreimal mit einem doppelten Volumen 90 % igen Alkohols in einer Porcellanschaale unter Erwärmen behandelt. Nach dem Erkalten werden die Flüssigkeiten abfiltrirt und der Alkohol abdestillirt. Die zurückbleibende wässerige Flüssigkeit wird noch warm filtrirt, mit einigen Tropfen Kalilauge alkalisch gemacht und dreimal mit dem gleichen Volumen Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterlässt nach der Verdampfung das Sulfonal, welches

1) Boll. chim. farmac. 1900, 39, 597.
2) Boll. chim. farmac. 1900, S. 361; durch Chem. Rep. 1900, S. 248.

durch seine Reactionen erkannt werden kann. Der Zusatz von Alkali bezweckt nur, zu verhindern, dass färbende Substanzen in den Aether übergehen, auf das Sulfonal ist er ohne Einfluss. Zur Erkennung des Sulfonals können ausser den von Wefers-Bettinck, Schwarz, Ritsert und Vulpius vorgeschlagenen Reactionen nach dem Verfasser noch die folgenden dienen: 1. Wird Sulfonal in einem Glasrohre mit der dreifachen Menge Kalihydrat geschmolzen, so entwickelt sich zuerst Knoblauchgeruch; die Mischung wird gelb, dann röthlich und nach dem Erkalten scharlachroth. Wird das Reactionsproduct mit Wasser behandelt, so erhält man eine trübe, bläuliche Flüssigkeit, im Filtrat lassen sich Polysulfid und Thiosulfat nachweisen; beim Zufügen von Natriumnitroprussidlösung entsteht eine violette Färbung, die auf Zusatz von Salzsäure verschwindet unter sofortiger Abscheidung von Schwefel und Entwickelung von Schwefeldioxyd. — Erhitzt man die Schmelze des Sulfonals mit Kalihydrat bis auf die Schmelztemperatur des Glases, so geht die röthliche Farbe in eine blaue über, welche nach dem Verfasser von der Bildung eines dem Ultramarinblau ähnlichen schwefelhaltigen Silikates herrührt. 2. Wird das Sulfonal in einem Reagensglase mit einem Stückchen Natrium erwärmt, so bildet sich Natriumsulfid, dessen Anwesenheit durch Behandlung mit Wasser und Natriumnitroprussidlösung erkannt werden kann. 3. Wird eine kleine Menge Sulfonal mit der zweifachen Menge Kaliumperjodat in einem Schälchen erwärmt, so findet eine schwache Explosion statt (es ist gefährlich, den Versuch mit grösseren Mengen anzustellen), und unter Reduction des Perjodats wird der Schwefel der Verbindung zu Kaliumsulfat oxydirt. Die Mischung giebt nach dem Erwärmen mit durch Salzsäure angesäuertem Wasser (um freies Jod zu verjagen) einen Niederschlag von Baryumsulfat auf Zusatz von Chlorbaryum. Diese Versuche können mit Erfolg noch mit 1 mg Substanz ausgeführt werden. Die Isolirungsmethode und die Reactionen sind auch zur Ermittelung des Trionals und Tetronals verwendbar, die aber von einander durch den Schmelzpunkt und durch die verschiedene Gestalt der Krystalle unter dem Mikroskop unterschieden werden können. Sulfonal wie Trional werden beim Durchgang durch den Organismus nur zum kleinen Theil durch den Harn unverändert ausgeschieden. Zum Nachweis dieser Substanzen im Harne dampft man denselben auf dem Wasserbade zur Extractdicke ein, behandelt den Rückstand mit kochendem Alkohol, filtrirt, destillirt den Alkohol ab, filtrirt den Rückstand und kocht ihn mit Kalihydrat, um den Harnstoff zu zerstören, von dem sonst ein kleiner Theil in den Alkohol übergehen könnte. Die alkalische Flüssigkeit wird mit Aether ausgeschüttelt, der nach dem Verdunsten Sulfonal oder Trional hinterlässt.

Ueber Wurstvergiftung (Botulismus). Acht Fälle von Wurstvergiftung durch Blut- und Leberwürste, höchstwahrscheinlich durch schlechte Räucherung, konnte Lauk[1]) feststellen. Die Be-

1) Münch. Med. Wochenschr. 1900, 1845.

hauptung, dass verdorbene Wurst auf ihrer Durchschnittsfläche und mehr nach dem Centrum zu schmutziggrau gefärbt und von käsiger, schmieriger Beschaffenheit sei, sauer unangenehm rieche, säuerlich schmecke, trifft nicht immer zu, es können auch Wurstvergiftungen durch Genuss von Würsten ohne diese charakteristischen Symptome des Verdorbenseins vorkommen. Die acht Erkrankungsfälle bewiesen auch, dass die zur Vergiftung nöthigen Quantitäten — nur eine Person starb — sehr verschieden sein müssen, wobei auch die individuelle Disposition eine Rolle mitspielen mag. Des Gift selbst steht dem Diphtherie- und Tetanusgift sehr nahe: die Giftwirkung äussert sich hauptsächlich auf das Nervensystem. Die Vergiftungserscheinungen pflegen nach 12 bis 24 Stunden einzutreten, beginnen mit Uebelkeit und Erbrechen. Es treten dann bald ernste Anzeichen auf, Athemnoth, Erstickungsgefühl, eine Abnahme sämmtlicher Secretionen und dadurch eine bedingte Trockenheit der Haut und Schleimhäute. Im Munde zeigen sich Geschwüre, im Halse Entzündungsprocesse, es folgen Lähmungserscheinungen, Functionsstörungen der Hirnnerven. Das Sehvermögen leidet, Schlingbeschwerden steigern sich, Zungenbewegungen werden gehemmt, Bewusstsein und Gedächtniss dagegen bleiben bis zum Tode bestehen. Fieber ist in der Regel nicht vorhanden. Die Leichen der an Wurstvergiftung Verstorbenen sind in der Regel sehr abgemagert, die äussere Haut ist pergamentartig.

Nachweis von Neurin. Um in Wurst resp. Fleischwaaren Ptomaïne (Wurstgift) nachweisen zu können, giebt Schütte[1]) folgende von Baur ausgearbeitete Methode an; bemerkt sei hierbei, dass dieselbe nur dann mit Erfolg anwendbar ist, wenn grössere Mengen, 1 bis 2 kg Material, zur Verfügung stehen. Das Untersuchungsobject wird in kleine Stücke zerschnitten, mit wenig Salzsäure und destill. Wasser digerirt und das Filtrat zur Syrupdicke eingedampft. Der Rückstand wird mit absolutem Alkohol aufgenommen und das Filtrat hiervon mit einer alkoholischen Quecksilberchloridlösung gefällt. Der gut ausgewaschene Niederschlag wird dann in Wasser vertheilt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Das Filtrat, welches nun die Chlorhydrate der Ptomaïne enthält, wird mit Salpetersäure schwach angesäuert und mit Phosphormolybdänsäure im Ueberschuss versetzt. Der gesammelte und gut ausgewaschene Niederschlag wird auf dem Wasserbad mit neutralem Bleiacetat zersetzt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff entbleit und zur Syrupsdicke eingedampft. Mit absolutem Alkohol werden nun die Chlorhydrate der Ptomaïne entzogen. Man erhält auf diese Weise das salzsaure Neurin, welches in leicht zerfliessenden Nadeln krystallisirt und als starkes Herzgift bekannt ist. Phosphorwolframsäure ergiebt in wässeriger Lösung keinen Niederschlag. Phosphormolybdänsäure giebt in wässeriger Lösung einen weissen, krystal-

1) Apoth.-Ztg. 1900, 452.

linischen, im Ueberschuss der Fällungsmittel unlöslichen Niederschlag. Jodjodkalium giebt in wässeriger Lösung einen braunen, amorphen Niederschlag, Quecksilberchlorid eine weisse, körnige Fällung, Kaliumquecksilberchlorid eine grünlichweisse, voluminöse Fällung. Tannin ruft eine schmutzigweisse, voluminöse Fällung hervor.

Ueber ein neues Verfahren zur Zerstörung der organischen Substanz bei toxikologischen Untersuchungen; von M. Pagel[1]). Bei der Untersuchung von Glycerin auf Arsen boten sich dem Verfasser Schwierigkeiten in der Zerstörung des Glycerins. Mit den üblichen Oxydationsmetoden wurde stets nur eine unvollkommene Zerstörung erzielt. In der Absicht, das Arsen — nach Behandlung des Glycerins mit Chromsäure, — mittelst Chlornatrium und Schwefelsäure in Chlorür überzuführen, fand Pagel in dem sich hierbei bildenden Chromoxychlorid ein Mittel, welches allgemein zur Zerstörung der organischen Substanz bei toxikologischen Untersuchnngen Anwendung finden kann. Er verfährt in folgender Weise: In eine tublirte in einem Sandbade stehende Retorte, die mit einer passenden Vorlage versehen ist, bringt man das zerkleinerte Untersuchungsmaterial, nachdem man dasselbe mit einem Gemisch aus 2 Theilen Chlornatrium und 1 Theil Kalium- oder Natriumdichromat innig vermengt hat. Die Vorlage ist mit 2 Flaschen von je 250 cc Inhalt verbunden, von denen die erste zur Hälfte mit Wasser, die zweite zum Theil mit 1 %iger Kalilauge gefüllt ist. Man kühlt die Vorlage mit Wasser. Auf 100 Th. Untersuchungsmaterial sind etwa 30—40 g des Salzgemisches erforderlich. Durch den Tubus der Retorte lässt man in kleinen Portionen 40 bis 50 g reine Schwefelsäure auf das Material fliessen und erwärmt dann das Sandbad. Durch die hierbei entstehende Kohle wird die Schwefelsäure theilweise zu Schwefeldioxyd reducirt, welches sich in dem vorgelegten Wasser bezw. in der Kalilauge löst. Der zunächst gelb gefärbte Inhalt der beiden Flaschen nimmt hierbei eine Grünfärbung an. Der Ueberschuss an Säure destillirt über, in der Retorte bleiben Kalium- bezw. Natriumsulfat und Chromsulfat zurück. Bei weiterem Erhitzen wirkt das Bisulfat weiter auf die noch vorhandene Kohle ein, und es verbleibt schliesslich ein schön grün gefärbtes, in Wasser unlösliches, krystallisirtes Doppelsalz, welches nach der Formel $Cr_2(SO_4)_3.3Na_2SO_4$ zusammengesetzt ist. Enthält die zu untersuchende Substanz Arsen, Antimon oder Quecksilber, so findet man diese Körper als Chlorverbindungen in der Vorlage, Blei, Kupfer, Zink und Baryum verbleiben in der Retorte. Man entfernt aus der Vorlage das Schwefeldioxyd durch gelindes Erwärmen, fällt Arsen, Antimon und Quecksilber mittelst Schwefelwasserstoffs und trennt dann diese Körper in üblicher Weise. Der Nachweis von Blei, Kupfer, Zink und Baryum in dem in der Retorte verbliebenen Rückstande bieten keine Schwierigkeiten.

---

1) L' Union pharm. 1900.

Die vom Verfasser ausgeführten Controllanalysen haben sehr genaue Resultate ergeben.

Ueber das normale Vorkommen von Arsen bei Thieren und dessen Ablagerung in gewissen Organen; von Armand Gautier[1]). Gewisse Organe der Pflanzenfresser, Fleischfresser und des Menschen enthalten Arsen als normalen Bestandtheil. In relativ grösserer Menge kommt das Arsen jedoch nur in der Schilddrüse vor. 127 g frischer menschlicher Schilddrüse enthielten rund 1 mg Arsen. In bedeutend geringerer Menge findet sich das Arsen in der Thymusdrüse und im Gehirn, in Spuren auch in der Epidermis. In der Mehrzahl der thierischen Organe dagegen fehlt das Arsen völlig. Bestimmt wurde dasselbe nach einer vom Verfasser ausgearbeiteten Methode, die unten näher beschrieben wird. Verfasser hat ferner, um Auskunft darüber zu erhalten, in welcher Form das Arsen in den Organen gebunden ist, Schilddrüsen der peptischen Verdauung unterworfen, der die Nucleïne widerstehen. Bei der Untersuchung dieser und der gebildeten Peptone auf Arsen fand Verfasser in den Nucleïnen relativ bedeutende Mengen desselben, dagegen waren die Peptone völlig arsenfrei. Es scheint demnach das Arsen in den erwähnten Organen in Form von Arsennucleïnen vorhanden zu sein, die im Zellkern ohne Zweifel eine wichtige Rolle spielen.

Nachweis und Bestimmung sehr geringer Mengen von Arsen in den Organen; von Armand Gautier[2]). 100 g der frischen, organischen Substanz übergiesst man in einer Porcellanschaale mit 30—60 g conc. Salpetersäure $(HNO_3)_2.3H_2O$ und 1 g H_2SO_4 und erhitzt das Ganze, bis die flüssig gewordene Masse sich zu verdicken beginnt. Man nimmt die Schaale vom Feuer, setzt 8—10 g H_2SO_4 hinzu, erhitzt von neuem ziemlich stark, entfernt die Flamme wieder und fügt in kleinen Portionen HNO_3 hinzu, bis beim Erhitzen der Masse bis fast zum Siedepunkt der H_2SO_4 in der Schaale nur noch eine braune, bei dieser Temperatur fast unverkohlbare Flüssigkeit zurückbleibt. Man verjagt jetzt den Rest der HNO_3, setzt noch ein wenig H_2SO_4 hinzu und spült die braune Flüssigkeit in 600 bis 700 cc Wasser. In die filtrirte, mit 1 bis 2 cc SO_2-Lösung versetzte Flüssigkeit leitet man in der Hitze mehrere Stunden lang einen H_2S-Strom, filtrirt nach etwa 12 Stunden das zusammen mit überschüssigem Schwefel ausgefallene Schwefelarsen ab, wäscht es aus und digerirt es 30—40 Stunden sammt Filter mit verdünntem Ammoniak bei einer Temperatur von ca. 40—50°. Die Flüssigkeit wird filtrirt, das Filtrat vorsichtig zur Trockne verdampft und der Rückstand bis zur Entfärbung mit einer Mischung von HNO_3, und H_2SO_4 behandelt. Man verjagt die HNO_3, verdünnt mit Wasser und bringt die Flüssigkeit schliesslich nach und nach in den Marshschen Apparat.

Ueber die biochemische Arsen-Reaction; von Marpmann[3]).

1) Compt. rendus 129, 929—936. 2) ebenda 936—938.
3) Pharm. Centralh. 1900, 666.

Biologische Methode zur Ermittelung des Arsens in Vergiftungsfällen. Nach der Methode Gosios soll bekanntlich eine auf Arsen zu untersuchende Substanz mit einer Cultur von Mucor mucedo, Aspergillus glaucus oder Penicillium glaucum beimpft und bei 37° gehalten werden, worauf die Anwesenheit des Arsens durch den auftretenden Knoblauchgeruch erkannt wird. De Mattei[1]) stellte sorgfältige Proben mit dem Fötus einiger mit Arsen vergifteter Thiere und mit Arsenspuren enthaltenden thierischen Organen nach dieser und gleichzeitig nach der gewöhnlichen chemischen Methode (Zerstörung der organischen Substanz nach Fresenius und Babo und nachherige Anwendung der Marshschen Apparate) an. Es ergab sich, dass selbst bei Anwendung von sehr kleinen Mengen des zu untersuchenden Materials das Arsen nach der biologischen Methode zu erkennen war.

Bleivergiftung durch Hebra-Salbe; von Hahn[2]). Ein wegen Kopfekzemen mit Hebra-Salbe behandeltes 13 Monate altes Kind erkrankte unter schweren Hirndruckerscheinungen. Bleisaum. Auf Lumbalpunktion vorübergehende Besserung; am nächsten Tage Tod. Kreischen hatte die Mutter nicht bemerkt. Das Gehirn enthielt 0,0054 % Blei. Aus Pflastern und Salben kann Blei nicht nur durch excoriirte, eckzmatöse, sondern auch durch unverletzte Haut resorbirt werden.

Ueber chronische Messingvergiftung. Eine grössere Reihe derartiger Vergiftungen hat Murray[3]) in Birmingham beobachtet. Neben der Anämie sieht man auch schon im Beginne die grüne, die Krankheit kennzeichnende Linie an den Zähnen. Zum Unterschied vom Bleisaume befindet sie sich nicht am Zahnfleisch, sondern am unteren freien Rande der Zähne, besonders des Oberkiefers. Diese Linie ist noch kein Symptom der Intoxication, sondern beweist nur, dass der betreffende mit Messing zu thun hat, und dass der Absorptionsprocess beginnt. Später kommt es zu allgemeiner Schwäche, schweren nervösen Erscheinungen, Abmagerung, kalten Schweissen, Ekzemen, Husten und Hämoptoë, ohne dass tuberkulöse Processe vorliegen. Ausser der Kupfervergiftung kann es sich jedoch auch um Zinkvergiftung handeln. Mittelst Phosphor und Phosphorsäure hat der Verfasser therapeutisch sehr rasche Erfolge erzielt.

Ueber den toxikologischen Nachweis von Salpetersäure; von G. Fleury[4]). Der Nachweis von Salpetersäure nach einer Vergiftung ist viel schwieriger, als man im Allgemeinen annimmt. Auf diese Thatsache wird in den Lehrbüchern der gerichtlichen Chemie meist nicht genügend hingewiesen. Die Umstände, unter welchen die Einführung der Säure in den Organismus stattfindet, können ihren Nachweis sehr erschweren. Dringt die Säure langsam in den fast leeren Magen ein, so wirkt sie sehr lebhaft auf die Magenschleim-

1) Chem. Ztg. 1899, Rep. 23, 313.
2) Arch. f. Kinderk. 1900; durch klin. ther. Wchschr. 1900, S. 497.
3) Therapeut. Monatsh. 1900, 508. 4) Répert. de Pharm. 1900.

haut ein und geht mit dem Epithel eine Verbindung ein, dasselbe gelb färbend. Giesst man z. B. 30 Tropfen auf das Epithel einer Ochsenzunge, so färbt sich die davon benetzte Stelle bald gelb, die Einwirkung findet jedoch nur auf die äussere Schicht des Gewebes statt. Bringt man auf einen Muskelschnitt Salpetersäure, so entsteht nur eine oberflächliche Graufärbung. Wenn man auf Hühnereiweiss, welches sich auf einer Untertasse befindet, 40 Tropfen Salpetersäure fallen lässt, ohne umzurühren, so wird das Ganze nach Verlauf von 24 Stunden in eine gelbe, käsige Masse umgewandelt. Laugt man nach drei Tagen diese Masse mit Wasser aus, so findet man ungefähr nur die Hälfte der angewandten Säure wieder. Das gelbgefärbte Epithel giebt an Wasser fast keine Säure mehr ab. Wahrscheinlich ist die nach Mulder benannte Xanthoproteïnsäure entstanden. Bei seinen Untersuchungen führte der Verfasser folgenden Versuch aus: Eine bestimmte Gewichtsmenge Leber wurde fein gehackt und mit einigen Grammen officineller Salpetersäure innig vermischt. Es entstand eine krümlige, graue Masse. Nach drei Tagen wurde die dreifache Gewichtsmenge der angewandten Substanz Alkohol zugesetzt, nach einigen Stunden wurde die Flüssigkeit abgepresst, filtrirt und mit Calciumhydroxyd im Ueberschuss versetzt. Nach zwölfstündigem Stehen wurde filtrirt, das Filtrat zur Trockne verdampft, der Rückstand mit 95 %igem Alkohol aufgenommen und die Lösung des Calciumnitrats von Alkohol befreit. Bei Bestimmung der Salpetersäure in der wässerigen Lösung des Calciumnitrats wurde nur etwa der fünfte Theil der angewandten Säure wiedergefunden.

Zur Erkennung von Blut in forensischen Fällen empfiehlt Ipsen[1]) eine alkalische Lösung von Kaliumacetat auf die vermeintlichen Blutflecke bei 40° wirken zu lassen. Die Lösung zeigt dann, falls Blut vorlag, das Spectrum des alkalischen Hämatins.

Für den Blutnachweis auf mikrochemischem Wege schlägt C. Strzyzowski folgendes vereinfachtes Verfahren vor. Zum Nachweis bringt man das fragliche Object auf einen Objectträger, bedeckt dasselbe mit einem Deckgläschen und bringt zwischen beide etwas Essigsäure, die mit 1,5—2 Volumprocent Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1,5) vermischt ist, kocht ein bis dreimal unter Ersetzung des Verdampfungsverlustes und bringt dann das Präparat unter das Mikroskop. Die erhaltenen Häminkrystalle sind gross, gut ausgebildet und von schwarzer Färbung. Sollte die Jodwasserstoff-Essigsäure wider Erwarten versagen, was bei Blutanwesenheit selbst in Gegenwart von Rost kaum jemals vorkommen dürfte, so kann man für den gerichtlichen Blutnachweis folgendes Schwefelsäure-Glycerin-Reagens anwenden. Zu 10 cc Glycerin (spec. Gew. 1,26) setzt man 2—3 Tropfen Schwefelsäure (spec. Gew. 1,845). $^1/_4$—$^1/_2$ Tropfen bringt man hiervon auf ein Deckgläschen und legt dasselbe mit der nassen Seite auf das auf dem Ojectträger liegende zerkleinerte Blutobject, kocht 8—12 Secunden lang

1) Vierteljahrschr. f. gerichtl. Med. 1900, Nr. 1.

und untersucht mikroskopisch bei möglichst 400facher Vergrösserung, am besten mit Immersion. Es zeigen sich massenhaft kleine dunkle Krystallnadeln von Hämatinsulfat, die isolirt oder zu Gruppen vereinigt besonders an der Peripherie der Bluttrümmer erkennbar sind.

Ueber Häminkrystalle; von Max Richter [1]). Dass der Nachweis der Häminkrystalle oft nicht geringen Schwierigkeiten begegnet, ist seit langem bekannt. Die zahlreichen vorliegenden einschlägigen Arbeiten befassen sich vorwiegend mit der Frage, worin die Schwierigkeiten ihre Ursache haben und wie sie zu beheben sind; es liegen nach dem Verf. jedoch keinerlei Mittheilungen vor, welche an einer grösseren, der Praxis entnommenen, nach einheitlichen Principien untersuchten Zahl von Fällen die Bedingungen für das Gelingen des Hämatinnachweises, die Ursachen des negativen Ausfalles der Probe darstellen und auf Grund der gewonnenen Ergebnisse Mittel und Wege suchen, die Schwierigkeiten zu beheben, welche sich der Darstellung der Häminkrystalle in den Weg stellen. Verf. hat eine Reihe diesbezüglicher Untersuchungen angestellt, welche ihn zu dem Schluss führten, dass die Schwierigkeit des Häminnachweises in Blutspuren in der überwiegenden Mehrzahl der praktischen Fälle im wesentlichen durch die erschwerte Löslichkeit der Blutspuren bedingt sei; dass diese Herabsetzung der Löslichkeit und speciell die geringe Löslichkeit in Essigsäure vorwiegend auf der Umwandlung des Farbstoffes in Hämatin beruhe, dass das Alter der Blutspuren sowie die Art ihrer Unterlage in vielen Fällen insofern einen Einfluss auf den negativen Ausfall der Häminprobe habe, als durch diese Momente die Umwandlung des Hämoglobins in Hämatin herbeigeführt oder beschleunigt wird. Endlich ist wahrscheinlich in dem eigenthümlichen Verhalten mancher alter Blutspuren bei Behandlung mit Essigsäure, nämlich in der Bildung von Hämochromogen mit ein Moment zu erblicken, welches die Häminprobe ungünstig beeinflussen kann und empfiehlt Verf. für solche Fälle, die Umwandlung des Hämochromogens in Hämatin abzuwarten oder herbeizuführen, indem man die essigsaure Lösung erst nach 12- bis 24stündigem Stehen zur Vornahme der Häminprobe benutzt.

Ueber Hämochromogenkrystalle. Eine einfache Methode zur sofortigen Darstellung von Krystallen des Hämochromogens, welches von Hoppe-Seyler zuerst chemisch genauer erforscht wurde, ist nach einer Mittheilung von Kobert [2]) diejenige von Donogány. Man vermischt nach dessen Angaben auf dem Objectträger ein Tröpfchen Blut mit einem Tröpfchen Pyridin, deckt rasch ein Deckglas auf und umrandet mit einem den Luftzutritt abhaltenden Mittel, z B. mit Kanadabalsam. Will man das Entstehen der Krystalle beschleunigen, so wird dem Blute eine Spur Schwefelammonium beigemengt. Die so momentan auftretenden Krystalle

1) Vierteljahrschr. f. ger. Med. 1900, XX, S. 22.
2) Sitzungsber. der naturforsch. Ges. zu Rostock 1900.

halten sich aber nur sehr kurze Zeit, während die ohne Schwefelammonium gebildeten bei völligem Luftabschluss viel beständiger sind. Die Gestalt der Hämochromogenkrystalle ist meist nadelförmig, seltener schollenartig oder palmenwedelartig. Die Nadeln werden manchmal sehr lang, krümmen sich und spalten sich an einem Ende. Nimmt man das Deckglas ab, so geht das Hämochromogen unter Sauerstoffaufnahme und Wasserabspaltung in Hämatin über.

Ueber das mikrokrystallinische Verhalten des Wirbelthierblutes; von H. U. Kobert[1]).

Vogel- oder Menschenblut; von J. C. Leusden[2]). Die Untersuchungen von Blut haben zur Genüge dargethan, dass die rothen Blutkörperchen von Menschen und Säugethieren, ausgenommen die von lama- und kameelartigen, kernlos sind, während die von Vögeln, Amphibien und Fischen, ausgesondert die Cyklatomen, kernhaltige rothe Blutkörperchen besitzen. Diese Kerne enthalten Nucleïn, welches durch Kochen mit starken Säuren in Eiweissstoffe, Xanthinbasen und Phosphorsäure gespalten wird. Auch beim Zusammenschmelzen mit Natriumcarbonat und -Nitrat erhält man ein Schmelzproduct, worin sowohl chemisch als mikrochemisch die Phosphorsäure sich nachweisen lässt. Die Anwesenheit von Kernen und den Nachweis von Phosphorsäure haben einige als Anhaltspunkte zur Unterscheidung von Menschenblut und Vogelblut benutzt. Verf. fand bei Anfertigung von Blutpräparaten, dass einige Präparate von leukämischem Blut rothe Blutkörperchen aufwiesen, von denen ein concentrischer Theil gerade so wie der Kern der Leukocythen durch Farbstoffe intensiv gefärbt wurden, also wirkliche Kerne enthielten. Kernhaltende rothe Blutkörperchen sind nach Neumann und Bizzozero anzusehen als der Ursprung der normalen rothen Blutkörperchen, welche daraus geformt werden. Nach Ehrlich (1880) kommen bei secundärer Anämie und bei Leukämie kernhaltige rothe Blutkörperchen von normaler Grösse vor. Sie haben die Grösse und meistentheils auch die Farbe der gewöhnlichen kernlosen rothen Blutkörperchen, unterscheiden sich davon durch einen oder mehrere Kerne, die wohl aber nicht concentrisch den grössten Theil der Zelle einnehmen und durch Farbstoffe sehr intensiv, stärker als die Kerne der Leukocythen, gefärbt werden. Sie kommen nicht selten im leukämischen Blute vor. Verschiedene Proben von an Anämie und Leukämie leidenden Personen wurden zu Präparaten benutzt. Zu Vergleichsproben diente Entenblut, und zwar beides in getrockneter Form, weil das Blut meist als trockene Flecke zur Untersuchung gelangt. Vom Blutkörperchen selbst war wenig mehr zu erkennen, ebenso wenig beim anämischen und leukämischen, wie beim Entenblut; doch konnten in einigen Präparaten, die gut geformte Blut-

1) Ztschr. f. angew. Mikroskopie 1900, Heft 8 u. 9; Pharm. Centralh. 1900, 488. 2) Nederl. Tijdschr. vor Pharm., Chemie en Toxicol., Januar 1900.

körperchen aufwiesen, sowohl im anämischen wie im Entenblute, die Kerne durch Farbstoffe nachgewiesen werden. Dasselbe glückte bei anämischem Blute beim Färben nach der Methode von Chenzinsky. Zum Nachweis der Phosphorsäure wurden ein bis zwei Tropfen in Hayemsscher (Quecksilberchlorid 1/2, Natriumsulfat 5, Chlornatrium 1, Wasser 200) oder Gowersscher (Natriumsulfat 6,3, Essigsäure 3,5, Wasser 117) Flüssigkeit aufgefangen und centrifugirt und der Rückstand dann mit Natriumcarbonat und -Nitrat zusammengeschmolzen. Der in Wasser gelöste Schmelzrest gab mit essigsaurem Magnesium den typischen krystallinischen Niederschlag. Auch die Reaction mit Ammon. molybdaen. auf einem Objectglase von Celluloid bestätigte die Anwesenheit von Phosphorsäure. Die Untersuchung zeigte also, dass die Anwesenheit von Kernen in Blutflecken nicht dazu berechtigt, dasselbe für Vogelblut zu erklären.

Die ansehnliche Zahl der Methoden zum *chemischen Nachweis von Kohlenoxydblut* wurde vor kurzem durch eine neue von Ipsen vermehrt. L. Wachholz[1]) hat dieselbe geprüft und gefunden, dass dieselbe nicht nur die bis jetzt bekannten Methoden, zumal die am meisten empfehlenswerthe Tanninprobe nicht übertrifft, sondern dass sie ihnen um vieles nachsteht.

Zur Bedeutung der Florenceschen Reaction; v. Heinr. Struve[2]). Bei Prüfung der von Florence im Jahre 1895 zuerst beschriebenen Jodjodkaliumreaction zum Nachweis von Spermaflecken durch verschiedene Forscher stellte es sich heraus, dass dieselben Erscheinungen der Krystallbildung mit allen Substanzen und Lösungen erhalten werden, welche Lecithin, oder richtiger Cholin, in irgend welcher Verbindung enthalten. Die Reaction kommt demnach, wie Verf. nachweist, allen denjenigen Stoffwechselproducten zu, die zur Gruppe des Cholins gehören, z. B. Cholin, Betaïn, Neurin, Muskarin, Amanitin, Sinalbin, Sinigrin etc. Zur Prüfung auf Cholin verfährt Verf. folgendermaassen. Feste Substanzen werden mit Wasser behandelt. Von der Lösung oder dem Auszuge werden einige Tropfen auf einem Objectträger bei 100° eingetrocknet, mit einer starken Lösung von Jodjodkalium (6 Jodkalium, 2 Jod, 100 Wasser) versetzt und nach dem Auflegen eines Deckgläschens bei 70facher Vergrösserung betrachtet. Bei Gegenwart einer cholinartigen Substanz zeigen sich nach einigen Augenblicken die bekannten Krystalle. Stellt sich bei diesem Versuche ein negatives Ergebniss heraus, so wiederholt man den Versuch unter Zutatz von etwas verdünnter Salzsäure. Wasserhaltige Pflanzentheile werden in einem Scheidetrichter mit Aether behandelt, hierbei scheidet sich am Boden des Trichters ein mehr oder weniger gefärbter Saft ab, der in oben angegebener Weise geprüft, die Krystalle abscheidet. Auf diese Weise wurde in Hyazinthenblüthen, Rosen-Blättern und -Blüthen, Linden-Blättern und

1) Vierteljahrsschr. gerichtl. Med. 1899, 18, 255.
2) Ztschr. f. anal. Chem. 1900, S. 1.

Blüthen, Champignons, Penicillium glaucum, Erdbeeren, Kirschen, in verschiedenen Theesorten, Rebblättern, den Stengeln und Ranken der Reben, unreifen und reifen Weintrauben das Vorkommen von cholinartigen Substanzen nachgewiesen. Auch aus Wein konnten die Krystalle erhalten werden, nicht aber aus Kaffeebohnen und den getrockneten Blättern von Erythroxylon Coca. Samenflüssigkeit, einerlei ob vom Menschen oder Thier, giebt selbst bei minimalen Mengen die deutlichsten Krystalle. Allein dieselben Erscheinungen erhält man auch mit anderen menschlichen Secreten. Aus Nasenschleim oder Auswurf erhält man die Krystalle erst nach einer Behandlung mit Salzsäure. Blut muss man durch Alkohol unter Zusatz von Salzsäure fällen. Die alkoholische Lösung giebt nach dem Abdampfen die Krystalle. In Eiweiss konnte die Gegenwart von Cholin nicht nachgewiesen werden. Eine ätherische Lösung von Eigelb, mit Salzsäure abgedampft, giebt die Krystalle.

Zur Frage über die Florencesche Reaction auf Spermaflecken. Die nach Florence bei der Behandlung des Spermas mit Jod entstehenden braunen Krystalle sind leider nicht haltbar, sie verschwinden sehr bald, entstehen auf Zusatz des Florenceschen Reagens wieder, um alsbald zu verschwinden etc. Ein solches Verschwinden der Krystalle infolge Verflüchtigung von Jod und ihre Entstehung nach Zusatz von Jod kann mehrere Male beobachtet werden, bis schliesslich ein Punkt eintritt, bei dem die Krystalle in rothe ölartige Tropfen zerfliessen, welche nach neuem Zusatz des Reagens allmählich ihre runde Form verlieren, und sich in Haufen von grossen Tafeln oder nadelförmigen Krystallen verwandeln. Dawydow hat nun Versuche angestellt, die Florenceschen Krystalle zu conserviren. Es gelang ihm dieses 4 Monate lang wenn er sie in zugeschmolzenen Glasröhrchen oder kleinen Glasgefässen mit planparallelen Wänden aufbewahrte. In diese brachte er vor dem Zuschmelzen einen Tropfen concentrirter Spermalösung und dann einen Tropfen des Reagens. Er konnte die Florencesche Krystallmasse ferner vier Monate lang in einer mit Glasstopfen verschlossenen Flasche unter der Schicht rothbrauner und klarer Flüssigkeit, aus welcher sie ausgeschieden waren, aufbewahren. Verfasser erwähnt schliesslich noch, dass es ihm gelungen ist, die Florenceschen Krystalle auch aus den Geschlechtsorganen einiger Pflanzen zu erhalten, aus den Staubfäden und dem befruchteten Gynaeceum der Hyacinthen, aus frischen Scheibenblüthen vom gelben Chrysanthemum und aus dem Fruchtknoten von Cyclamen.

1) Pharm. Centralh. 1900, S. 257.

Litteratur.

a. Zeitschriften.

1. Aerztlicher Centralanzeiger.
2. Aerztlicher Practiker.
3. Aerztliches Vereinsblatt.
4. Alumni-Report, Philadelphia College of Pharmacia.
5. American Chemical Journal.
6. American Druggist and pharmaceutical Record.
7. American Journal of Pharmacy.
8. The Analyst.
9. Annales de Pharmacie (Louvain).
10. Annalen der Physik und Chemie (Wiedemann).
11. Annalen der Chemie (Liebig).
12. Annali di chimica e di Farmacologia.
13. Annales de chimie et de physique.
14. Apothekerzeitung mit Repertorium der Pharmacie.
15. Apothekerzeitung, süddeutsche.
16. Arbeiten des Kaiserl. Gesundheitsamtes.
17. Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie.
18. Archiv der Pharmacie.
19. Archiv für Hygiene.
20. Archiv for Pharmaci og teknisk Chemi med deres Grundvidenskaber.
21. Archives de Pharmacie.
22. Australasian Journal of Pharmacy.
23. Berichte der deutschen botanischen Gesellschaft.
24. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.
25. Berichte der pharmaceutischen Gesellschaft.
26. Berliner klinische Wochenschrift.
27. Bolettino chimico-farmaceutico, (Milano).
28. Bolettino farmaceutico (Rom).
29. Botanische Zeitung.
30. British and Colonial Druggist.
31. British Medical Journal.
32. Bulletin commercial de la Pharmacie centrale de France.
33. Bulletin de la société chimique de Paris.
34. Bulletin de Pharmacie du Sud-Est (Montpellier).
35. Bulletin de la société royale de Pharmacie. Bruxelles.
36. Bulletin of Pharmacy.
37. Canadian pharmaceutical Journal.
38. Centralblatt für Bakteriologie u. Parasitenkunde.
39. Centralblatt f. d. medicinischen Wissenschaften.
40. Centralhalle, pharmaceutische.
41. Chemical News.
42. Chemiker-Zeitung.
43. Chemiker und Drogist.
44. Chemisches Centralblatt.
45. Die Chemische Industrie.
46. Chemische Revue der Fett- und Harzindustrie.
47. Chemist and Druggist.
48. Comptes rendus.
49. Czasopsmo towarzystwaapté Karck.
50. Deutsch-Amerik. Apoth.-Zeitung.
51. Deutsche botan. Monatsschrift.
52. Deutsche Chemiker Zeitung.
53. Deutsche Medicinal-Zeitung.
54. Deutsche Medicinische Wochenschrift.
55. Deutsche Vierteljahrsschrift für öffentl. Gesundheitspflege.
56. Diarco medica farmaceutico.
57. Dinglers Polytechn. Journal.
58. Druggists Bulletin.
59. Druggists Circular.
60. Farmacien.
61. Farmaceutisk Tidskrift.
62. Farmacista Italiano.

63. Flora.
65. Fortschritte der Medicin.
65. Friedreich's Blätter f. gerichtl. Medicin.
66. Gazetta di Farmacia.
67. Gazetta chimica Italiana.
68. Giornale die Farmacia e di Chimica.
69. Gysgyázat (Budapest).
70. Jahrbücher für wissenschaftliche Botanik.
71. Industrieblätter.
72. Journal de Pharmacia (Lissabon).
73. Journal der Pharmacie v. Elsass-Lothringen.
74. Journal de Pharmacie d'Anvers.
75. Journal de Pharmacie et de Chimie.
76. Journal de Pharmakologie.
77. Journal für practische Chemie.
78. Journal of the Society of chemical Industry.
79. Medicinisch-Chirurg. Rundschau.
80. Medicinische Neuigkeiten.
81. Milchzeitung.
82. Mittheilungen aus den Kgl. techn. Versuchsanstalten.
83. Monatshefte für Chemie.
84. Monatshefte für praktische Dermatologie.
85. Monementa pharmaceutico (Rom).
86. Moniteur de la Pharmacie belge.
87. Moniteur scientifique.
88. Moniteur petit de la Pharmacie (Paris).
89. Monthly Magazine of Pharmacy.
90. Münchener medic. Wochenschrift.
91. National Druggist (St. Louis).
92. Naturwissenschaftl. Rundschau.
93. Nederl. Tijdschrift voor Pharmacie, Chemie en Toxikologie.
94. New Idea (Detroit).
95. Nouveaux remèdes (Paris).
96. Ny Pharmac. Tidning Kopenhagen.
97. L'Orosi.
98. Pacific Record.
99. Pharmaceutische Wochenschrift.
100. Pharmaceutic. Era.
101. Pharmaceutical Journal and Transactions.
102. Pharmaceutische Post.
103. Pharmaceutical Record.
104. Pharmaceutical Review.
105. Pharmac. Weekblad.
106. Pharmaceutische Zeitschrift für Russland.
107. Polytechnisches Notizblatt.
108. Proceedings of the American Pharmaceutical association.
109. Proceedings of the chemical Society (London).
110. Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas.
111. Répertoire de Pharmacie.
112. Revue internationale des falsifications.
113. Revue Medico-thérapeutique.
114. Revue thérapeutique médico-chirurg.
115. Rundschau f. die Interessen der Pharmacie.
116. Schweizer. Wochenschrift für Chemie und Pharmacie.
117. Le Stazioni sperimentale agrarie italiane.
118. Süddeutsche Apothekerzeitung.
119. Therapeutische Monatshefte.
120. L'Union pharmaceutique.
121. Veröffentl. des Kaiserl. Gesundheitsamtes.
122. Vierteljahresschrift für gerichtl. Medicin.
123. Western Druggist (Chikago).
124. Wiadomosci farmaceutijezne (Warschau).
125. Wiener medicinische Blätter.
126. Wiener Med. Wochenschrift.
127. Wochenschrift für Brauerei.
128. Zeitschrift des Allgem. Oesterr. Apotheker-Vereins.
129. Zeitschrift für angew. Chemie.
130. Zeitschr. f. angew. Mikroskopie (Weimar).
131. Zeitschrift f. analytische Chemie.
132. Zeitschrift für anorgan. Chemie.
133. Zeitschr. f. Electrochemie.
134. Zeitschrift f. Hygiene und Infectionskrankheiten.
135. Zeitschr. f. Hygiene.
136. Zeitschr. f. Kohlensäureindustrie.
137. Zeitschr. f. Naturwissenschaften.
138. Zeitschrift für öffentliche Chemie.
139. Zeitschrift für physikalische Chemie.
140. Zeitschrift für physiologische Chemie.
141. Zeitschrift für wissenschaftliche Mikroskopie.
142. Zeitung, pharmaceutische.
143. Zeitschrift für die Untersuchung von Nahrungs- und Genussmitteln.

b. Einzelwerke.

(Wichtige im Jahre 1900 erschienene Bücher auf dem Gebiete der pharmaceutischen Wissenschaften.)

Ahrens, Prof. Dr. Felix B., *Entwickelung der Chemie im 19. Jahrhundert.* Vortrag gehalten im Humboldtverein zu Breslau. Stuttgart 1900, Verlag von Ferd. Enke. Preis 1 M.

Alessandri, Dr. P. E. *Chimica applicata all 'igiene.* Verlag von Ulrico Hoepli in Mailand 1900.

André-Pontier, L. *Histoire de la pharmacie.* Paris 1900. Octave Doin.

Anton, Dr. C. *Grosses illustrirtes Kräuterbuch.* Regensburg, E. Stahl's Verlagsbuchhandlung.

Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamt XVII. Band, Berlin 1900. Verlag von Jul. Springer.

Arendt, R. *Technik der Experimentalchemie.* Anleitung zur Ausführung chemischer Experimente. Für Lehrer und Studirende, sowie zum Selbstunterricht. Dritte vermehrte Auflage. Hamburg und Leipzig. Verlag von Leopold Voss 1900.

Arnold, Prof. Dr. Karl. *Repetitorium der Chemie.* Mit besonderer Berücksichtigung der für die Medicin wichtigen Verbindungen, sowie des Arzneibuches für das Deutsche Reich und anderer Pharmakopöen, namentlich zum Gebrauch für Mediciner und Pharmaceuten. Zehnte verbesserte und ergänzte Auflage. Hamburg und Leipzig, Verlag von Leopold Voss, 1900.

Aschoff, Dr. Karl. *Mittheilungen aus dem chemisch-pharmaceutischen Laboratorium der Schwanenapotheke in Bad Kreuznach.* Frühjahr 1900.

Behrens, Prof. H. *Mikrochemische Technik.* Hamburg und Leipzig. L. Voss 1900. 2 Mk.

Beier, Dr. med. C. *Die Untersuchung unserer wichtigsten Nahrungs- und Genussmittel.* Medicinische Handbibliothek für praktische Aerzte No. 116 bis 118. Leipzig C. G. Naumann.

Beitler, Dr. Albert, *Pharmakognostisch-chemische Untersuchung der Cathà edulis.* Strassburg 1900. Verlag von Schlesier und Schweikhardt. Preis 2,40 Mk.

Biedermann, D. Rud. *Technisch-chemisches Jahrbuch 1898—1899.* Ein Bericht über die Fortschritte auf dem Gebiete der chemischen Technologie, 21. Jahrgang, Berlin 1900. Carl Heymanns Verlag. Preis 15 Mk.

Biehringer, Prof. Dr. Joachim. *Einführung in die Stöchiometrie* oder die Lehre von der quantitativen Zusammensetzung der Körper und ihren mit dieser zusammenhängenden Eigenschaften. Braunschweig, Druck und Verlag von Fried. Vieweg und Sohn 1900.

Binz, Dr. C. *Grundzüge der Arzneimittellehre.* Ein klinisches Lehrbuch. Dreizehnte, gemäss dem Arzneibuche für das Deutsche Reich von 1900 vollständig umgearbeitete Auflage, Berlin 1901. Verlag von Aug. Hirschwald. Preis 5 Mk.

Bocquillon-Limousin, H. *Formulaire des médicaments nouveaux pour 1900.* Paris 1900. I.-B. Baillère et fils. Preis 3 Frcs.

Bujard, Dr. A. und Baier Dr. E. *Hilfsbuch für Nahrungsmittel-*

chemiker zum Gebrauch im Laboratorium für die Arbeiten der Nahrungsmittel-Controlle, gerichtlichen Chemie und anderer Zweige der öffentlichen Chemie, 2. umgearbeitete Auflage, Berlin 1900. Verlag von Julius Springer. Preis 10 Mk.

Caesar & Loretz, Halle a. S. Geschäftsbericht September 1900.

Classen, Prof. Dr. Alexander, *Handbuch der analytischen Chemie*, II. Theil. *Quantitative Analyse.* Fünfte umgearbeitete und vermehrte Auflage. Stuttgart, Verlag von Ferdinand Enke 1900

Cohnheim, Dr. Otto. *Chemie der Eiweisskörper.* Braunschweig 1900. Verlag von Friedr. Vieweg und Sohn.

Crinon, C. *Revue des medicaments nouveaux et de quelques medications nouvelles.* Paris, Rueff et Cie. 4 Frcs.

Dannemann, Dr. F. *Leitfaden für den Unterricht im chemischen Laboratorium.* Hannover 1899. Verlag der Hahnschen Buchhandlung. Preis 1 Mk.

Dieterich, Dr. Karl. *Analyse der Harze, Balsame und Gummiharze nebst ihrer Chemie und Pharmakognosie.* Zum Gebrauch in wissenschaftlichen und technischen Untersuchungslaboratorien unter Berücksichtigung der älteren und neuesten Litteratur. Berlin 1900. Verlag von J. Springer Preis 7 Mk.

Engler, Max. *Leitfaden zur Erlernung der Photographie*, Halle a. S. Verlag von Hugo Peter 1900.

Erdmann, Prof. Dr. H. *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, zweite Auflage. Braunschweig, Druck und Verlag von Friedr. Vieweg u. Sohn 1900.

Frank, Alexander, *Catalogus generalis.* Fünfkirchen (Ungarn). 17 Mk.

Gehe & Co. Dresden-Neustadt. Handelsbericht April 1900.

Grellepois, Louis. *Die Grundreformen im österreichischen Apothekerwesen.* Rückschau und Ausblick. Leipzig und Wien. Franz Deulicke 1900.

Guareschi, Prof. Dr. Icilio. *Nuova enciclopedia di chimica scientifica, tecnologica e industriale.* Unione tipografico editrice Torinese 1900.

Hanausek, Dr. T. F. *Lehrbuch der technischen Mikroskopie.* Stuttgart, Verlag von Ferdinand Enke 1900.

Heger, Dr. Hans. *Pharmaceutischer Almanach*, Kalender für Apotheker, Militär-Medicamenten-Beamte, Studirende der Pharmacie etc. Neue Folge 26. Jahrgang 1901. Wien, Moritz Perlas. Preis 3 Mk.

Herzog, Wilh. *Monographie der Zuckerrübe.* Hamburg 1899, Verlag von Leopold Voss. Preis 3 Mk.

Hirsch-Schneider, *Handkommentar zum Arzneibuche für das Deutsche Reich, vierte Ausgabe, Pharmacopoea Germanica Ed. IV.* 3. Auflage. Mit vergleichender Berücksichtigung der früheren deutschen u. a. Pharmacopoeen bearbeitet von Dr. Alfred Schneider und Dr. Paul Süss unter Mitwirkung von F. Göller, Dr. med C. Helbig, W. Wobbe. Göttingen 1900, Vandenhoek und Ruprecht.

van 't Hoff, Prof. Dr. J. H. *Ueber die Theorie der Lösungen.* Stuttgart 1900, Verlag von Ferd. Enke. Preis 1,20 Mk.

Hoffmann, Frederick, *A Century of American pharmaceutical Literature and Journalism.*

Jacobsen, Dr. Emil. *Chemisch-technisches Repertorium.* Uebersichtlicher Bericht über die neuesten Erfindungen, Fortschritte und Verbesserungen auf dem Gebiete der technischen und industriellen Chemie mit Hinweis auf Maschinen, Apparate und Litteratur. 38. Jahrgang, Zweites Halbjahr. Erste Hälfte, Berlin 1900. R. Gaertners Verlagsbuchhandlung Hermann Heyfelder.

Jaensch, Dr. Theodor, *Zucker in seiner Bedeutung für die Volksernährung*, Berlin 1900. Verlagsbuchhandlung Paul Parey. Preis 1 Mk.

Kobert, Prof. Dr. Rudolf. *Arzneiverordnungslehre*, für Studirende und Aerzte. 3. erweiterte Auflage. Stuttgart, Ferd. Enke 1900. Preis 9 Mk.

Kobert, H. U. *Ueber das mikrokristallographische Verhalten des*

Wirbelthierblutes. Zweiter vermehrter und verbesserter Abdruck aus Zeitschrift f. angew. Mikroskopie. Leipzig 1900. Kommissionsverlag von G. Within.

Koch, Dr. Ludwig. *Die mikroskopische Analyse der Drogenpulver.* Ein Atlas für Apotheker, Drogisten und Studirende der Pharmacie. Berlin, Verlag von Gebr. Borntraeger 1900.

König, Dr. J. *Die Untersuchung landwirthschaftlicher und gewerblicher Stoffe.* Praktisches Handbuch. 2. Auflage Verlagsbuchhandlung Paul Parey, Berlin.

Klöcker, Alb. *Die Gährungsorganismen in der Theorie und Praxis der Alkoholgährungsgewerbe.* Mit besonderer Berücksichtigung der Einrichtungen und Arbeiten gährungsphysiologischer und gährungstechnischer Laboratorien. Stuttgart, Verlag von Max Waag.

Krafft, Prof. Dr. F. *Kurzes Lehrbuch der anorganischen Chemie,* 4te vermehrte und verbesserte Auflage Leipzig 1900. Verlag von Franz Deulicke. Preis 9 Mk.

Kröhnke, Dr. O. *Die Reinigung des Wassers für häusliche und gewerbliche Zwecke.* Stuttgart 1900. Verlag von Ferd. Enke. Preis 3,60 Mk.

Kühling, Dr. O. *Lehrbuch der Maassanalyse zum Gebrauch in Untersuchungslaboratorien und zum Selbststudium.* Stuttgart, Verlag von Ferd. Enke 1900. Preis 3 Mk.

Ladenburg, A. *Die Entwickelung der Chemie in den letzten zwanzig Jahren.* Stuttgart 1900. Verlag von Ferd. Enke. Preis 1,20.

Lassar-Cohn, Prof. Dr. *Ueber das Ungeeignete der neuerdings für die Berechnung der Atomgewichte vorgeschlagenen Grundzahl 16,00* Hamburg und Leipzig, L. Voss. 0,60 Mk.

Lebbin, Dr. Georg. *Verkehr mit Heilmitteln und Giften im Deutschen Reiche.* Berlin 1900. Verlag von August Hirschwald. Preis 7 Mk.

Lehmann, Dr. J. *Lehrbuch der anorganischen Chemie* mit einem kurzen Grundriss der Mineralogie von Prof. Dr. J. Lorscheid. Herder'sche Verlagsbuchhandlung, Freiburg i. B. Preis 3,50 Mk.

Lehmann, Prof. Dr. K. B. *Die Methoden der praktischen Hygiene.* Lehrbuch zur hygienischen Untersuchung und Beurtheilung für Aerzte, Chemiker und Juristen. 2te Auflage Wiesbaden 1901. Verlag von J. F. Bergmann. Preis 18,60 Mk.

Lenhartz, Prof. Dr. Hermann. *Mikroskopie und Chemie am Krankenbett.* Für Studirende und Aerzte. Dritte Auflage. Berlin 1900. Verlag von Jul. Springer. Preis geb. 8 Mk.

Lépinois, Dr. Ernst. *Étude historique, chimique et pharmacologique des principales préparations organothérapiques.* Paris, chez l' auteur 1899.

Liotard, E. *Les huiles essentielles,* Paris 1900. Verlag der Société d'éditions scientifiques. Preis 1,80 Mk.

Lunge, Prof. Dr. Georg. *Chemisch-technische Untersuchungsmethoden.* Mit Benutzung der früheren von Dr. Friedr. Böckmann bearbeiteten Auflagen und unter Mitwirkung zahlreicher hervorragender Fachmänner herausgegeben. II. Band, 4te vollständig umgearbeitete und vermehrte Auflage. Berlin 1900, Verlag von J. Springer. Preis 16 Mk.

Lunge, Prof. Dr. G. *Taschenbuch für die Soda-, Pottasche- und Ammoniakfabrikation.* Dritte umgearbeitete Auflage, Berlin 1900. Verlag von J. Springer. Preis 7 Mk.

Marpmann, G. *Handwörterbuch der chemisch-analytischen Technik und Apparatenkunde,* Mit 5000 Abbildungen im Text. Leipzig 1900. Verlag von Eduard Baldamus (Baldamus u. Mahraun).

Medicus, Prof. Dr. Ludwig. *Kurze Anleitung zur Gewichtsanalyse.* Uebungsbeispiele zum Gebrauche beim Unterricht in chemischen Laboratorien. Vierte Auflage Tübingen 1900. Verlag der H. Laupp'schen Buchhandlung.

Merk, E. Darmstadt. Bericht über das Jahr 1899. Herausgegeben im Januar 1900.

Meyer, Prof. Dr. Richard. *Jahrbuch der Chemie,* Bericht über die

wichtigsten Fortschritte der reinen und angewandten Chemie. Unter Mitwirkung von H. Beckurts-Braunschweig, C. A. Bischoff-Riga, E. F. Dürre-Aachen, F. W. Küster-Clausthal, J. Lewkowitsch-London M. Märcker-Halle, W. Muthmann-München und F. Röhmann-Breslau. IX. Jahrgang 1899. Braunschweig, Fried. Vieweg u. Sohn 1900.

Michael, Dr. med. Walter. *Handbuch der Medicinalgesetzgebung des Grossherzogthums Sachsen-Weimar-Eisenach.* Ilmenau, A. Schroeters Verlag. 8 Mk.

Michaelis, Ad. Alf. *Bryonia alba und Pulsatilla als Heilpflanzen,* Zwei botanische medicinische Studien. Hildburghausen 1900. Verlag von F. W. Gadow u. Sohn. Preis 2 Mk.

Mindes, *Manuale der neuen Arzneimittel.* 3 te neubearbeitete Auflage Geb, 4,60 Mk.

Moissan, Henri. *Le Fluor et ses composés,* Praris 1900. C. Steinheil, Deutsch von Dr. Theodor Zettel, Berlin, Verlag von M. Krayn.

Müller, Dr. Johann und Seifert, Professor Dr. Otto. Würzburger Abhandlungen aus dem Gesammtgebiet der practischen Medicin. 1. Bd. 1. Heft. *Die Nebenwirkungen der modernen Arzneimittel* von Prof. Dr. Otto Seifert. Würzburg 1900, A. Stubers Verlag. 0,75 Mk.

Nernst, Prof. Dr. Walther. *Theoretische Chemie vom Standpunkte der Avogadröschen Regel und der Thermodynamik.* Dritte Auflage. Stuttgart, Verlag von Ferd. Enke, 1900.

Ostwald, Wilhelm *Grundlinien der anorganischen Chemie.* Leipzig, Wilhelm Engelmann 1900. Preis 16 Mk.

Panaotovic, Dr. J. P. *Chemisches Hilfsbuch. Atomgewichte und deren Multipla, Umrechnungsfactoren und maassanalytische Constanten.* Berlin 1900, Ferd. Dümmlers Verlag. Preis 2 Mk.

Penzoldt, Prof. Franz, *Lehrbuch der klinischen Arzneibehandlung für Studirende und Aerzte.* 5 te veränderte und vermehrte Auflage Jena 1900, Verlag von G. Fischer. Preis geb. 7,50 Mk.

Peters, Dr. *Die neuesten Arzneimittel und ihre Dosirung einschliesslich der Serum- und Organotherapie* in alphabetischer Reihenfolge 2 te Auflage, Leipzig 1900. Verlag von Franz Deuticke, Preis 3 Mk.

Pfeiffer, Dr. A., *Jahresbericht über die Fortschritte und Leistungen auf dem Gebiete der Hygiene.* Jahrgang 1898. Supplement zur Deutschen Vierteljahrsschrift für öffentliche Gesundheitspflege Bd. 31. Braunschweig 1900, Verlag von Friedr. Vieweg u. Sohn.

Pictet, Prof. Dr. Amé. *Die Pflanzenalkaloïde und ihre chemische Constitution.* In deutscher Bearbeitung von Dr. Richard Wolffenstein. Zweite verbesserte und vermehrte Auflage Berlin 1900. Verlag von Jul. Springer. Preis 9 Mk.

Rasim, Fedor, *Gesetzentwurfsvorschlag zur Regelung des deutschen Apothekergewerbes.* Breslau 1900. Verlag von Julius Hainauer.

Reber, B. *Balneologie und Climatotherapie.* Versuch der schweizerischen Bibliographie der Litteratur auf den Gebieten des Badewesens, der Heilquellen, der klimatischen Kurorte u. s. w. Bern 1900. Verlag von K. J. Wyss.

Rinne, Prof. Dr. F. *Das Mikroskop im chemischen Laboratorium.* Elementare Anleitung zu einfachen krystallographisch-optischen Untersuchungen, Hannover 1900. Verlag von Gebr. Jänecke. Preis 4 Mk.

Rothe, Prof. Dr. Carl. *Chemisches Wörterbuch für Gebildete aller Stände* Weimar 1900. Verlag der Deutschen Photographischen Zeitung. Preis 6 Mk.

Rupp, Prof. Gustav. *Die Untersuchung von Nahrungsmitteln, Genussmitteln und Gebrauchsgegenständen.* Praktisches Handbuch für Chemiker, Medicinalbeamte, Pharmaceuten, Verwaltungs- und Justizbehörden etc. Heidelberg 1900, Carl Winter. Geb. 7 Mk.

Sachs, W. *Die Kohlenoxydvergiftung in ihrer klinischen, hygienischen und gerichtsärztlichen Bedeutung.* Braunschweig 1900, Vieweg u. Sohn. 4 Mk.

Salzmann, Dr. *Der Dienst des deutschen Apothekers im Heer und in der Marine.* Zweite Auflage. Verlag von E. S. Mittler u. Sohn, Berlin S. W.

Schimper, Prof. Dr. A. F. W. *Anleitung zur mikroskopischen Untersuchung der vegetabilischen Nahrungs- und Genussmittel.* 2te umgearbeitete Auflage. Verlag von G. Fischer. Preis 4 Mk.

Schlickums' Apothekerkalender für das Deutsche Reich 1900. Herausgegeben von Dr. Franz Lüdtke. Stuttgart 1900. Verlag von Strecke und Schröder.

Schmaltz, Dr. med., und Schweissinger, Dr. phil. O. *Die Arzneimittellehre in alphabetischer Reihenfolge.* Dresden, Druck und Verlag von C. G. Naumann.

Schmidt, Dr. Julius. *Ueber die Halogenalkylate und quaternären Ammoniumbasen.* Stuttgart 1900, Verlag von Ferd. Enke.

Schmidt, Dr. Julius. *Ueber die Erforschung der Constitution und die Versuche zur Synthese wichtiger Pflanzenalkaloïde* Stuttgart 1900. Verlag von Ferd. Enke. Preis ungeb. 7 Mk.

Schmidt, Dr. Julius. *Ueber die praktische Bedeutung chemischer Arbeit.* Stuttgart, Verlag von Ferd. Enke 1900. Preis 1,60 Mk.

Schneidemühl, Prof. Dr. Georg. *Die animalischen Nahrungsmittel.* Ein Handbuch zur Untersuchung und Beurtheilung für Thierärzte, Aerzte Sanitätsbeamte, Richter und Nahrungsmittelämter. Berlin u. Wien 1900. Verlag von Urban und Schwarzenberg, I. Abtheilung. Preis 4,80 Mk.

Schneider, Dr. Max, *Leitfaden der organischen Chemie für Hochschüler und den Selbstunterricht.* In zwei Theilen. I. Theil: Das Methan und seine Derivate, II. Theil. Ringverbindungen, Zürich. Druck und Verlag von Dietrich Schulthess 1898/1900.

Schneider, Dr. Oscar. *Der praktische Chemiker.* Eine Anleitung für die Apparaten-Sammlung zum Studium der Experimentalchemie. Verlag der Leipziger Lehrmittel-Anstalt von Dr. O. Schneider. Preis 2 Mk.

Schule der Pharmacie; V. Waarenkunde, bearbeitet von Prof. Dr. H. Thoms und Dr. J. Holfert. Zweite vermehrte und verbesserte Auflage, Berlin 1900. Verlag von J. Springer.

Schultz, Prof. Dr. Gustav. *Die Chemie des Steinkohlentheers.* 3te Auflage, I Band. *Die Rohmaterialien.* Braunschweig 1900. Fr. Vieweg u. Sohn. Preis 10 Mk.

Schwalbe, Dr. Ernst. *Untersuchungen zur Blutgerinnung.* Beiträge zur Chemie und Morphologie der Koagulation des Blutes. Braunschweig, Friedrich Vieweg u. Sohn 1900.

Springfeld, Dr. *Die Rechte und Pflichten der Gift- und Farbenhändler; für Drogisten, Fabrikanten, Medicinal- und Verwaltungsbeamte,* Berlin 1900. R. Schoetz. 4,50 Mk.

Villiers, Prof. A *Traité des altérations et falsifications des substances alimentaires.* Paris, Octave Doin, 1900.

Vogel, Dr. E. *Taschenbuch der practischen Chemie.* Ein Leitfaden für Anfänger und Fortgeschrittene. 6te verbesserte und vermehrte Auflage. Berlin 1899. Verlag von Gustav Schmidt (vorm. Rob. Opperheim).

Wachter, Dr. Vincenz. *Das Wichtigste der organischen Chemie.* München. Verlag von R. Oldenbourg 1900.

Wagner, R. *Jahresbericht über die Leistungen der chemischen Technologie* mit besonderer Berücksichtigung der Elektrochemie und Gewerbestatistik für das Jahr 1899. Jahrgang 1—25 bearbeitet von R. Wagner, fortgesetzt von Prof. Dr. Fischer. Leipzig, O. Wigand, 1900.

Wedekind, Dr. Edgard. *Die Grundlagen und Aussichten der Stereochemie,* Leipzig 1900. Verlag von S. Hirzel. Preis 0,60 Mk.

Wehmer, Dr. R. *Medicinalkalender 1901.* Berlin, N. W. bei Aug. Hirschwald.

Wichelhaus, Geh. Regierungsrath Prof. Dr. H. *Wirthschaftliche Bedeutung chemischer Arbeit.* Zweite durch Nachträge ergänzte Ausgabe. Braunschweig, Druck und Verlag von Friedr. Vieweg u. Sohn 1900. 0,80 Mk.

Zelis, P. *Die medicinischen Verbandmaterialien mit besonderer Berücksichtigung ihrer Gewinnung, Fabrikation, Untersuchung und Werthbestimmung sowie ihrer Aufbewahrung und Verpackung.* Berlin 1900, Verlag von J. Springer. Preis 6 Mk.

---

c. Besprechung der während der Bearbeitung des vorliegenden Jahrganges des Jahresberichtes eingesandten Bücher.

Atlas de Photomicrographie des Plantes Medicinales; par Dr. L. Braemer et Dr. A. Suis. 76 planches en similigravure. Paris 1900. Vigot Frères, Editeurs. An der Hand gut ausgeführter Photographien mikroskopischer Schnitte bringt der Atlas kurze Beschreibungen der anatomischen Structur officineller Drogen.

Capillaranalyse, beruhend auf Capillaritäts- und Absorptionserscheinungen, mit dem Schlusskapitel: das Emporsteigen der Farbstoffe in den Pflanzen; von Friedrich Goppelsroeder. Basel, Buchdruckerei Emil Birkhäuser. In dem umfangreichen Werke bringt der Verfasser zunächst die Geschichte der Erforschung der Capillaritätserscheinungen und sodann die Wiedergabe seiner ausserordentlich zahlreichen und verschiedenartigen Versuche über die Capillaranalyse von Farbstoffen, Alkaloïden, Fetten und Oelen, Säuren, Alkalien, Salzen, Nahrungsmittel u. s. w., welche die grosse Bedeutung der Capillaranalyse für praktische Zwecke klar darlegen.

Lehrbuch der technischen Mikroskopie; von Dr. T. F. Hanausek. Stuttgart 1901, Verlag von Ferdinand Enke. 455 Seiten mit 256 in den Text gedruckten Abbildungen. Der Verfasser hat es verstanden, in seinem Lehrbuche der technischen Mikroskopie die Erfahrungen, welche er im Laufe seiner langjährigen Thätigkeit als Forscher und Lehrer auf dem Gebiete der Waarenkunde gesammelt hat, in ansprechender Form darzubieten, sodass das Werk jedem, der sich mit technischen Untersuchungen beschäftigt, sehr zu empfehlen ist.

Ueber die Entwickelung der exakten Naturwissenschaften im 19. Jahrhundert; von J. H. van 't Hoff. Hamburg u. Leipzig, Verlag von Leopold Voss. Preis 80 Pf. Das Werkchen, die Wiedergabe eines auf der 72. Versammlung der Gesellschaft deutscher Naturforscher und Aerzte gehaltenen Vortrages, sei jedem Freunde der Chemie und Physik empfohlen.

Arbeitsmethoden für organisch-chemische Laboratorien, ein Handbuch für Chemiker, Mediciner und Pharmaceuten; von Prof. Dr. Lassar-Cohn. Dritte, vollständig umgearbeitete und vermehrte Auflage. Allgemeiner Theil. Mit 106 Abbildungen im Text. Hamburg und Leipzig 1901, Verlag von Leopold Voss. Das Buch wird namentlich dem studierenden Apotheker, welcher auf organisch-chemischen Gebiete arbeitet, gute Dienste leisten.

Marpmann's illustrirte Fachlexika der gesammten Apparaten-, Instrumenten- und Maschinenkunde, für Wissenschaft, Gewerbe und Unterricht; unter Mitwirkung bewährter Fachmänner herausgegeben von Georg Marpmann, Band I. Chemisch-analytische Technik und Apparatenkunde. Leipzig 1901, Verlag von Paul Schimmelwitz. Der Umfang des gesammten Werkes, von welchem uns die ersten 6 Lieferungen vorliegen, soll 10 in sich abgeschlossene Bände umfassen und verspricht, soweit es sich nach den erschienenen Lieferungen beurtheilen lässt, ein hervorragendes Nachschlagewerk für Wissenschaft und Technik zu werden.

Die Grundlagen und die Methoden für die mikroskopische Untersuchung von Pflanzenpulvern; von Dr. Arthur Meyer. Eine Einführung in die wissenschaftlichen Methoden der mikroskopischen Untersuchungen von Gewürzen, pflanzlichen Arzneimitteln, Nahrungsmitteln, Futtermitteln, Papieren, Geweben u. s. w. Zum Gebrauche in den Laboratorien der Hochschulen und zum Selbstunterrichte. Für Nahrungsmittelchemiker, Apotheker, Tech-

niker u. s. w. Jena 1901, Verlag von Gustav Fischer. Mit 8 Tafeln und 18 Figuren im Texte. Die Bedeutung des Werkes geht schon aus dem Titel desselben hervor und für die Gediegenheit des Stoffes bürgt der Name des Verfassers.

Leitfaden zu mikroskopisch-pharmakognostischen Uebungen für Studierende und zum Selbstunterricht; von Prof. Dr. Jos. Moeller. Wien 1901, Verlag von Alfred Hölder. 336 Seiten mit 409 zumeist vom Verfasser gezeichneten Figuren im Texte. Bei der Bedeutung, welche die mikroskopische Untersuchung von Drogen durch die Einführung des neuen Deutschen Arzneibuches erlangt hat, dürfte der Leitfaden von Moeller für jeden Apotheker fast unentbehrlich sein, nicht nur für die Studierenden, sondern namentlich auch für diejenigen, welche schon länger in der Praxis stehen und während ihres Studiums nicht die Gelegenheit hatten, sich mit der mikroskopischen Drogenuntersuchung so eingehend zu beschäftigen, wie es heute nöthig ist.

Leitfaden der qualitativen Analyse und der gerichtlich-chemischen Analyse; von Dr. Karl Polstorf. Leipzig 1901, Verlag von S. Hirzel. Das Buch soll vornehmlich dem Apotheker und Chemiker während seines Studiums als Leitfaden dienen.

Geschichte der Metalle; von Dr. Adelbert Rössing, Braunschweig. Vom Verein zur Beförderung des Gewerbefleisses mit dem ersten Tornow-Preise gekrönte Preisschrift. Berlin 1901, Verlag von Leonhard Simon. Das Werk enthält nicht nur eine sorgfältige Zusammenstellung aller rein geschichtlicher, die Metalle betreffenden Angaben, welche bisher in der ganzen Litteratur zerstreut waren, sondern bietet ausserdem eine Fülle wissenswerther Mittheilungen über das Vorkommen und die Gewinnung der Metalle, über die Verwendung, Production und Preise derselben zu verschiedenen Zeiten in sehr übersichtlicher Weise geordnet.

Frauen im Reiche Aeskulaps. Ein Versuch zur Geschichte der Frau in der Medicin und Pharmacie unter Bezugnahme auf die Zukunft der modernen Aerztinnen und Apothekerinnen; von Hermann Schelenz. Leipzig 1900, Ernst Günther's Verlag. Diese kulturhistorische Studie, deren Zweck schon aus dem Titel hervorgeht, bietet manches Interressante.

Ausführliches Lehrbuch der pharmaceutischen Chemie. Bearbeitet von Dr. Ernst Schmidt, Geh. Regierungsrath, o. Professor a. d. Universität Marburg. 2. Band. Organische Chemie. Vierte vermehrte Auflage. Braunschweig 1901, Druck und Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn. Dieses Werk, dessen hervorragender Wert jedem Apotheker bekannt sein dürfte, bedarf eigentlich keiner Empfehlung mehr, und es dürfte genügen, auf das Erscheinen der vierten Auflage desselben hier nur hinzuweisen.

Pharmaceutisches Lexikon, verfasst von Doct. et mag. pharm. Max von Waldheim. Ein Hilfs- und Nachschlagebuch für Apotheker, Aerzte, Chemiker und Naturkenner. In 20 Lieferungen zu 50 Pf. A. Hartlebens Verlag in Wien, Pest und Leipzig. (Vgl. diesen Bericht von 1899). Von diesem gediegenen Nachschlagewerke sind inzwischen die letzten Lieferungen erschienen, welche sich den früheren würdig anreihen. Bei dem billigen Preise kann die Anschaffung des Werkes sehr empfohlen werden.

Die Schokoladen-Fabrikation; von Dr. Paul Zipperer. Zweite, gänzlich neubearbeitete und erweiterte Auflage. Mit 99 Textfiguren und 2 illustrirten Tafeln. Berlin W. 1901, Verlag von M. Krayn. Die Bedeutung dieses Werkes können wir am besten dadurch kennzeichnen, dass wir einen Absatz der Vorrede wiedergeben. „Der Verfasser war bemüht allen neuen Errungenschaften Rechnung zu tragen, das in den Fachzeitschriften zerstreute Material zu sammeln, zu sichten und zu ergänzen, so dass alle an unserer Industrie betheiligten Kreise, der Fabrikant sowohl, wie der Nahrungsmittelchemiker und der Ingenieur ein eindrucksvolles Bild des gegenwärtigen Standes der Schokoladenfabrikation gewinnen können". Dieses ist dem Verfasser vortrefflich gelungen und das Buch ist jedem Apotheker, welcher öfters Schokoladenpräparate zu untersuchen hat, zu empfehlen.

Autoren-Register.

T.

U.

V.

W.

Sach-Register.

A.

B.

C.

G.

L.

M.

N.

O.

P.

Jahresbericht

der

Pharmacie

herausgegeben

vom

Deutschen Apothekerverein.

Bearbeitet

von

Dr. Heinr. Beckurts
Medicinalrat u. o. Professor a. der Herzogl. technischen Hochschule in Braunschweig.

Unter Mitwirkung

von

Dr. G. Frerichs
Assistent am pharm.-chem. Laboratorium
in Braunschweig.

35. Jahrgang, 1900.
(Der ganzen Reihe 60. Jahrgang.)
Zweite Hälfte.

Göttingen
Vandenhoeck & Ruprecht
1902.

[Fortsetzung auf der 4. Umschlagseite.]